

**Zur Rotsensibilisierung
elektrophotographischer
Selenschichten**

**Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der natur-
wissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität zu
Frankfurt am Main**

vorgelegt von Reiner Brehler
Bad Salzschlirf

1965

1965

Zur Rotsensibilisierung elektrophotographischer Selenschichten

**Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der natur-
wissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität zu
Frankfurt am Main**

vorgelegt von Reiner Brehler

Bad Salzschlirf

1965

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main

Dekan: Prof. Dr. H. Staude



1. Gutachter (Referent): Prof. Dr. G. Haase
 2. Gutachter (Koreferent): Prof. Dr. H. Dänzer
- Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1965

Inhaltsübersicht:

I. Einleitung

II. Experimente

- a) Herstellung der Proben
- b) Bestimmung der Schichtdicke
- c) Röntgenographische Feinstrukturanalyse
- d) Elektronenmikroskopische Untersuchungen
- e) Experimentelle Anordnung zum Beladen der Proben
- f) Experimentelle Anordnung zum Ausmessen der elektro-optischen Eigenschaften der Proben

III. Versuchsergebnisse und Diskussion

- a) Struktur der Selenschichten eigener Herstellung
- b) Zur Injektion von Ladungsträgern in amorphe Selenschichten
- c) Der Einfluß der umgebenden Gasatmosphäre auf die Sensibilisierung

IV. Abbildungsanhang

V. Zusammenfassung

VI. Literaturverzeichnis

I. Einleitung

Eine xerographische Platte besteht aus einem dünnen Film aus amorphem Selen, der auf eine leitende Unterlage aufgebracht ist. Die Filmdicke beträgt in der Regel 30 bis 50 μ .

Bei geerdeter Unterlage wird die Oberfläche der Selenschicht auf ein positives Potential von 600 bis 800 Volt gegen Erde aufgeladen. Nach dem Aufladen ist die Selenplatte "sensibilisiert".

Durch Bestrahlung mit Licht von hinreichend hoher Energie wird in der amorphen Selenschicht die elektrische Leitfähigkeit erhöht (Photoleitung). Das hat an den bestrahlten Stellen der Probe einen Abbau des Oberflächenpotentials zur Folge (1),(2). Ein durch Belichtung an der Selenoberfläche erzeugtes, dem aufbelichteten Bild entsprechendes elektrostatisches Ladungsrelief kann durch Bestäuben mit einem geladenen Pulver sichtbar gemacht werden. Für die richtige Wiedergabe der Intensitätsverhältnisse im Sichtbaren ist es von Wichtigkeit, daß eine photographische Schicht für die in diesem Bereich auftretenden Wellenlängen in gleichem Maße empfindlich ist.

Elektrophotographische Platten aus amorphem Selen erfüllen diese Bedingung nun im Roten nicht. Die Photoempfindlichkeit von amorphem Selen sinkt im Sichtbaren nach langen Wellen hin ab und erreicht bei 5700 Å den Wert Null (3).

Eine Rotsensibilisierung amorpher Selenschichten ist durch Einlagern von Fremdatomen möglich (1),(2).

Zu einer derartigen Dotierung eignet sich Tellur. Ein Tellurzusatz von mehr als 6% setzt jedoch den für den elektrophoto-

graphischen Prozeß wichtigen hohen Dunkelwiderstand zu stark herab. Keck ⁽⁴⁾ erreichte eine Rotsensibilisierung amorpher Selenschichten durch vorsichtiges Tempern bei 75°C. Durch die Wärmebehandlung bilden sich in der amorphen Selenschicht Inseln aus hexagonalem Selen. Die Photoempfindlichkeit der hexagonalen Modifikation ist gegenüber der von amorphem Selen weiter nach langen Wellen verschoben. Es wird also deren Ladungsträgerkonzentration beim Bestrahlen mit rotem Licht erhöht. Die Injektion dieser Ladungsträger in die umgebenden amorphen Gebiete führt zu einer Rotsensibilisierung der Platte. Die um neun Größenordnungen höhere elektrische Dunkelleitfähigkeit der hexagonalen Inseln verringert aber den Dunkelwiderstand der gesamten Platte in noch ungünstigerer Weise als eine Dotierung mit Tellur, da die Durchmesser der hexagonalen Inseln in amorphen Selenschichten bei Zimmertemperatur um etwa 0,01 μ pro Tag wachsen ⁽⁵⁾.

Günstigere Möglichkeiten erschlossen sich, als man dazu übergang, den Rotsensibilisator als kompakte Schicht zwischen der zu sensibilisierenden amorphen Selenschicht und der elektrisch gut leitenden Trägerplatte anzuordnen ^{(1),(2),(6),(7)}. Der Dunkelwiderstand der amorphen Selenschichten wird nun durch den Sensibilisator nicht mehr beeinträchtigt.

Als sensibilisierende Schichten boten sich nach den Experimenten von Keck ⁽⁴⁾ auch solche aus polykristallinem hexagonalem Selen an ^{(1),(2),(7)}.

Ebenso erwiesen sich nach eigenen Experimenten Se_6 -Ring-Schichten, die durch Aufdampfen bei tiefen Temperaturen gewonnen werden können (8), (9), wegen der bei ihnen im Roten festgestellten Empfindlichkeit als geeignet.

Die Rotsensibilisierung durch derartige Schichten wurde in der vorliegenden Arbeit näher untersucht.

II. Experimente

a) Herstellung der Proben

Zur Herstellung der Proben dienten zwei verschiedene Aufdampfapparaturen:

1. Anlage: Universalrezipient (Fa. Heraeus),
Öldiffusionspumpe Type VP-D 250 (Fa. Heraeus),
Vorpumpe Type D6 (Fa. Leybold).

2. Anlage: Universalrezipient (Fa. Balzers),
Öldiffusionspumpe Type DIFF 170 (Fa. Balzers),
Vorpumpe Type Duo 5 (Fa. Balzers).

Das Endvakuum betrug in diesen Anlagen $1 \cdot 10^{-5}$ Torr.
Bei Verwendung eines mit flüssigem Stickstoff
gekühlten Baffles verbesserte es sich auf $4 \cdot 10^{-6}$
Torr (Meßgerät: Ionisationsvakuummeter VM-12,
Fa. Heraeus).

Bei den Aufdampfversuchen wurde mit einer Verdampfungsrate von $6 \cdot 10^{-5}$ g/sec gearbeitet. Um homogene Aufdampfschichten zu erhalten, wurde der Abstand zwischen Verdampfungsquelle und Auffängerfläche groß gehalten. Er betrug in allen Fällen 17 cm.

Als Ausgangsmaterial stand Reinst-Selen (99,999%) in Perlform (Fa. Winopal) zur Verfügung.

Es wurde bei Zimmertemperatur auf Trägerplatten aus Glas, Aluminiumblech und Zelluloid im Hochvakuum aufgedampft. Die Trägerplatten aus Glas und Aluminium wurden zuvor in Aceton bzw. verdünnter Phosphorsäure entfettet und mit destilliertem Wasser abgespült. Zelluloidträger wurden lediglich in destilliertem Wasser gereinigt. Sofern die Trägerplatte keine gute elektrische Leitfähigkeit aufwies (Glas, Zelluloid), wurde auf sie zunächst eine gutleitende und noch hinreichend lichtdurchlässige Goldschicht, anschließend die verschiedenen Selenschichten und bisweilen eine zweite licht-

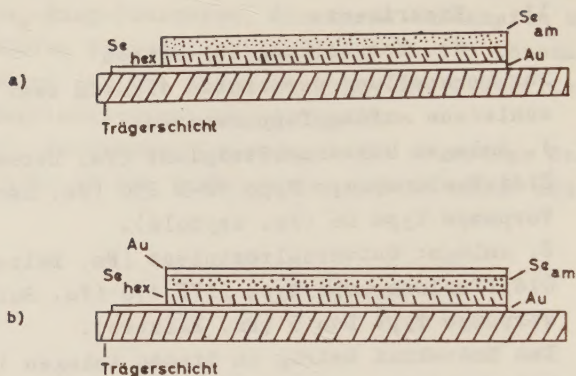


Abb. 1 Aufbau der durch Aufdampfen hergestellten Schichtpakete. Die Dicke der Goldschichten lag bei $0,2 \mu$, die der einzelnen Selen-schichten zwischen $0,3 \mu$ und 10μ . Ihre flächenhafte Ausdehnung betrug $1 \text{ cm} \cdot 4 \text{ cm}$ (vergl. Tabelle 1).

durchlässige Goldelektrode aufgedampft (vergl.

Abb. 1a, 1b).

Nach Gobrecht und Mitarbeitern (10) hat sich Gold allen anderen Elektrodenmaterialien an Selenproben überlegen gezeigt, weil sich zwischen Gold und Selen ein Ohmscher Kontakt ausbildet.

Da die durch Aufdampfen gewonnenen Selen-schichten, sofern die auffängerfläche auf Zimmertemperatur gehalten wird, im wesentlichen röntgenamorph sind (8), wurde die zuerst aufgedampfte Selen-schicht vor dem Aufbringen der zweiten Selen-schicht durch Tempern in die hexagonale Modifikation umgewandelt.

Wir führten das zum Teil außerhalb des Rezipienten an

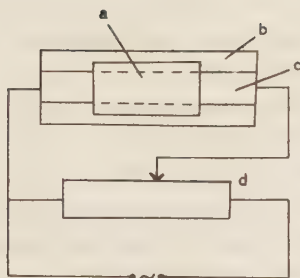


Abb. 2 Temperanordnung zur Herstellung hexagonaler Selschichten im Hochvakuum. Dabei bedeuten a: auf den Tempersteg aufgedampfte, zu tempernde Selschicht, b: Träger, c: Tempersteg (aufgedampfte Goldschicht), d: regulierbarer Widerstand im Heizkreis. Die Schichten a und c hatten eine flächenhafte Ausdehnung von 1,2 cm 6 cm bzw. 3 cm 0,5 cm.

Luft, zum Teil aber sofort nach dem Aufdampfen im Hochvakuum durch. Im zweiten Falle heizten wir die untere Goldelektrode durch einen Strom auf. Abb. 2 veranschaulicht diese Temperanordnung. Die Stromzuführungen wurden durch Federdruck an den Tempersteg angedrückt. Die Temperatur wurde mittels eines Thermoelements, dessen Lötstelle in gutem Wärmekontakt mit der Trägerplatte stand, gemessen. Aus einer von uns konstruierten, eingebauten Speichieranlage wurde durch elektrische Steuerung das Verdampfungsschiffchen aus Wolfram- oder Molybdänblech von 0,05 mm Stärke beschickt, so daß

mehrere Bedampfungen hintereinander vorgenommen werden konnten, ohne daß der Rezipient zwischendurch geflutet werden mußte.

Bei einer Reihe von Bedampfungen wurde die Auffängerfläche auf -60°C gekühlt.

Die folgende Tabelle 1 gibt einen Überblick über den Aufbau unserer Selenproben. Soweit nicht ausdrücklich vermerkt, wurden alle Schichten bei 20°C aufgedampft und bei Schichtpaketen, die eine hexagonale Selenschicht enthalten, die zuerst aufgedampfte amorphe Selenschicht vor dem Aufbringen der zweiten Selenschicht durch einstündiges Tempern in die hexagonale Modifikation überführt.

Da nun die elektrischen Eigenschaften von polykristallinen hexagonalen Selenschichten von der Korngröße abhängen ⁽¹⁰⁾, diese aber wiederum von der Art des Temperns ⁽¹¹⁾, wurden alle hexagonalen Teilschichten, an denen Leitfähigkeitsmessungen vorgenommen wurden, unter gleichen Bedingungen hergestellt, so daß die Kristallitgröße $700 \text{ \AA}$ betrug. Dies erreichten wir durch einstündiges Tempern bei 70°C bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $2,5^{\circ}\text{C}$ pro Minute.

b) Bestimmung der Schichtdicke

Die Dicke der Aufdampfschichten wurde nach der Wägemethode ⁽¹²⁾ bestimmt. Es gilt: $d = \frac{M}{F \cdot g}$, wobei d die Schichtdicke, F die Fläche, M die Masse und g die Dichte des aufgedampften Materials bedeuten.

Für polykristalline hexagonale Selenschichten wurde $\rho_{\text{hex}} = 4,8 \text{ g/cm}^3$ ⁽¹³⁾, für die amorphen $\rho_{\text{am}} = 4,29 \text{ g/cm}^3$ ⁽¹³⁾ zu Grunde gelegt.

Ferner wurden zum Vergleich Schichtdickenbestimmungen an Dünnschnitten der Schichtpakete durchgeführt: Mittels eines Ultramikrotoms (Pa.

Probe	Schichtträger	Schichtfolge (In Klammern die Schichtdicke)	Temperaturbedingungen	Flächenhafte Ausdehnung der Schichten
1	Glas*	Se(0,3 μ)	unter Hochvakuum	ca. 50 - 100 μ^2
3	Glas*	Se(0,3 μ)**	unter Hochvakuum	ca. 50 - 100 μ^2
4	Glas*	Se(0,3 μ)**	unter Hochvakuum	ca. 50 - 100 μ^2
6	Zelluloid	Au(0,2 μ)-Se _{hex} (1 μ)- Se _{am} (1,2 μ)-Au(0,2 μ)	z. Teilschicht an Luft	4 cm ² ***
8	Glas	Au(0,2 μ)-Se _{hex} (1 μ)	2. Teilschicht an Luft	4 cm ² ***
10	Glas	Au(0,2 μ)-Se _{hex} (3 μ)- Se _{am} (10 μ)-Au(0,2 μ)	z. Teilschicht unter Hochvakuum	Se: 7,2 cm ² , Au: 1,5 cm ² ****
11	Glas	Au(0,2 μ)-Se _{hex} (1 μ)- Se _{am} (1,2 μ)	2. Teilschicht an Luft	4 cm ² ***
12	Glas	Au(0,5 μ)-Se ₆ -King(1 μ)*- Se _{am} (2 μ)-Au(0,2 μ)	2. Teilschicht unter Hochvakuum bis 20°C	Se: ca. 7,2 cm ² , Au: 1,5 cm ² ****
13	Aluminium	Se _{hex} (4 μ)-Se _{am} (4,2 μ)	1. Teilschicht an Luft	54 cm ²
14	Aluminium	Se _{am} (4,2 μ)	---	54 cm ²
15	Glas	Au(0,2 μ)-Se _{hex} (2,9 μ)- Se _{am} (10 μ)-Au(0,2 μ)	2. Teilschicht an Luft	4 cm ² ***
16	Glas	Au(0,2 μ)-Se _{hex} (2,9 μ)- Se _{am} (3,4 μ)-Au(0,2 μ)	2. Teilschicht an Luft	4 cm ² ***
17	Glas	Au(0,2 μ)-Se _{hex} (2,9 μ)- Se _{am} (6,7 μ)-Au(0,2 μ)	2. Teilschicht an Luft	4 cm ² ***
18	Glas	Au(0,2 μ)-Se _{hex} (2,9 μ)- Se _{am} (10 μ)-Au(0,2 μ)	2. Teilschicht unter Hochvakuum	Se: ca. 7,2 cm ² , Au: 1,5 cm ² ****

Tabelle 1 Aufbau der in dieser Arbeit zitierten

Proben eigener Herstellung.

* An den Proben 1, 3 und 4 wurden

elektronenmikroskopische Unter-

suchungen durchgeführt. Aus diesen

Gründe mußten die Selen-schichten nach

dem Aufdampfen vom Trägermaterial in

H₂O abgeschiedet werden.

Diese Proben wurden im Elektronen-

mikroskop, teils im Strahlstrom, teils

mit Hilfe einer eingebauten Heizpatrone

getempert.

** Diese Schichten wurden bei -60°C aufgedampft.

*** vergl. Abb. 1

**** vergl. Abb. 2

Leitz, Ultramikrotom nach Fernández-Morán) wurden Dünnschnitte von ca. 400 Å von einigen Proben senkrecht zur Aufdampffläche angefertigt*.

Durch Ausmessen elektronenmikroskopischer Durchstrahlungsaufnahmen (Elmiskop I der Fa. Siemens) dieser Dünnschnitte ermittelten wir unter Berücksichtigung des Vergrößerungsverhältnisses im Elektronenmikroskop die Dicke der aufgedampften Schichten.

Als Beispiel sei die Probe 6 (vergl. Tabelle 1), ein Sandwich mit der Schichtfolge Au - Se_{hex} - Se_{am} - Au, angeführt. An Hand elektronenmikroskopischer Durchstrahlungsaufnahmen eines Schnittes ergaben sich folgende Werte:

Untere Goldschicht: 0,07 μ ,

obere Goldschicht: 0,08 μ ,

hexagonale Selenschicht: 0,62 μ ,

amorphe Selenschicht: 0,75 μ .

Diese Daten stimmen mit den aus Wägungen ermittelten in der Größenordnung überein (vergl. Tabelle 1).

c) Röntgenographische Feinstrukturanalyse

Die röntgenographische Feinstrukturanalyse der Proben wurde mit einem Zählrohr-Coniometer am Kristalloflex IV (Fa. Siemens) nach der Debye-Scherrer-Methode mit Kupferstrahlung durchgeführt.

d) Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Durchstrahlungsaufnahmen und Feinbereichsbeugungsdiagramme wurden mit dem Elmiskop I der Fa. Siemens aufgenommen.

* Diese Schnitte wurden von Herrn Dipl.-Phys.
F. Zörgiebel hergestellt.

Die Beschleunigungsspannung betrug 80 kV.

Um eine Veränderung der Proben im Strahlstrom zu verhindern, mußte mit geringen Intensitäten gearbeitet werden.

e. Experimentelle Anordnung zum Beladen der Proben

Die positive oder negative Aufladung der Probenoberfläche führten wir in Koronaentladungen durch. In einem Rezipienten von ca. 50 dm³ Rauminhalt, der wechselweise mit Argon, Stickstoff oder Luft gefüllt wurde, war von uns eine Beladevorrichtung angebracht worden, die sich über die jeweils dort deponierte Probe schieben ließ. Abb. 3 zeigt eine schematische Darstellung dieser Beladevorrichtung. Sie war von uns nach dem Corotron-Prinzip⁽¹⁴⁾ konstruiert worden. Mit Hilfe einer Drehdurchführung wurde die Aufladevorrichtung bei geschlossenem Rezipienten in definiertem Abstand über der zu beladenden Probe verschoben. Dadurch wurde eine gleichmäßige Beladung der Probenober-

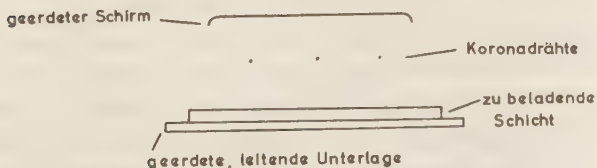


Abb. 3 Schematische Darstellung der Beladevorrichtung.

Abstand der Koronadrähte untereinander: 1,5 cm, Abstand der Koronadrähte vom geerdeten Schirm: 1,1 cm, Abstand der Koronadrähte von der aufzuladenden Unterlage: 1,5 cm.

fläche möglich.

Die zur Koronaentladung nötige positive oder negative Hochspannung wurde einem von 0,25 bis 5 kV stufenweise regelbaren Hochspannungsnetzteil entnommen.

f. Experimentelle Anordnung zum Ausmessen der elektro-optischen Eigenschaften der Proben

Die Oberflächenladung bzw. deren zeitliche Veränderung wurde durch Influenz mit einem Elektrometerverstärker (Fa. Keithly, Type 603) gemessen. An dieses Gerät war ein Linienschreiber und bei Kurzzeitmessungen ein Oszillograph angeschlossen. Mittels eines von uns konstruierten Mechanismus wurde eine Meßsonde auf den definierten Abstand von 0,15 cm der Probenoberfläche genähert und von dieser wieder entfernt. Sie bestand aus einem Drahtnetz mit einer Maschenweite von $3 \cdot 10^{-2}$ cm und überdeckte eine Kreisfläche von $1,77 \text{ cm}^2$. Die Proben mußten durch dieses Drahtnetz hindurch belichtet werden.

Die Messungen wurden in einem bis auf $7 \cdot 10^{-5}$ Torr evakuierbaren Rezipienten durchgeführt.

In diesen Rezipienten wurde definiert Fremdgas (Argon, Stickstoff) eingelassen.

Der elektrische Widerstand der mit zwei Meßelektroden versehenen Selenproben (vergl. Abb. 1b) wurde mit einem Teraohmmeter (Fa. Knick, Type H 24) ausgemessen. Das Gerät arbeitet als selbstabgleichende Brücke. Die Meßzuführungen wurden auf die beiden Goldelektroden durch Federdruck ange-drückt.

Die Belichtung der Proben erfolgte mittels einer Niedervoltlampe (Fa. Leybold, Type 45051) mit

einer Farbtemperatur von ca. 2600°K.

Durch Einschieben von Filtern (Absorptionsfilter, Fa. Schott) in den Strahlengang wurden schmale Wellenlängenbereiche ausgesondert. In der folgenden Tabelle 2 sind die benutzten Filterkombinationen und die Lagen der durch sie ausgesonderten Intensitätsmaxima zusammengestellt. Die Halbwertsbreiten betrugen im Durchschnitt 90 nm.

Zur Intensitätsmessung der Strahlung wurde eine geeichte Thermosäule benutzt.

Intensitätsmaximum (Wellenlänge in nm)	Filterkombination (In Klammern die Filter- dicke in mm)
799	RG 9 (3)
769	RG 9 (3) + KG 4 (2)
735	RG 9 (3) + KG 1 (2)
688	BG 20 (5) + KG 1 (2) + RG 5 (3)
654 + 690	BG 20 (5) + OG 3 (2)
590	BG 18 (2) + OG 3 (2)
576	BG 18 (4) + OG 3 (2)
563	OG 4 (3) + VG 13 (1) + KG 11 (2)
556	OG 5 (3) + BG 18 (2)
533	OG 4 (3) + BG 18 (2) + BG 20 (1)
516	GG 14 (3) + BG 18 (2) + VG 13 (1)
394	BG 12 (2)
345	UG 2 (2)

Tabelle 2 Intensitätsmaxima der verwandten Filterkombinationen.

III. Versuchsergebnisse und Diskussion

a) Struktur der Selschichten eigener Herstellung

a) Röntgenographische Feinstruktur-analyse

Eigene Messungen nach der Debye-Scherrer-Methode zeigten, daß die bei Zimmertemperatur aufgedampften Selschichten röntgenamorph sind.

Über amorphes Selen existieren nach neueren röntgenographischen Untersuchungen (8), (15), (16) folgende Ansichten: Nach Richter und Herre (8)

liegen die bei Zimmertemperatur aufgedampften amorphen Schichten in kleinsten Bereichen in einer gemischten Phase vor. Sie setzt sich aus normalem hexagonalem Selen, aufgeweiteten Ringen nach Richter, Klucke und Specht (15) und gefalteten Se_6 -Ringen zusammen. Krebs (16) glaubt, daß amorphes Selen aus Kettenmolekülen besteht. Innerhalb kleinster Bereiche erfolge eine Bündelung bei einem Abstand von $5,8 \text{ \AA}$ für benachbarte Ketten. Er vertritt ferner die Ansicht, daß sich die Enden der Ketten, deren Länge zwischen 100 und 1000 Atomen liegen soll, mehr oder weniger schließen und so breite Ringmoleküle entstünden.

Billig (17) und Hyman (18) nehmen dagegen offene Ketten von 500 Atomen an.

Aus Zähigkeitsmessungen von geschmolzenem Selen in Abhängigkeit von der Temperatur fanden Gobrecht, Tausend und Zwiener (19) bei Extrapolation auf den festen Zustand Werte von 10^5 Atomen pro Kette. Weiter zeigten eigene Röntgenaufnahmen, daß unsere Proben, die bei 70°C eine Stunde lang getempert wurden, hexagonal sind (vergl. Abb. 4, 5 und 6 im Anhang).

Das ist vereinbar mit den Angaben vieler Autoren, wonach die Kristallisation von Selen bei 70°C ein-

setzen soll (4), (20), (21), (22), (23).

Bei fortgesetztem Tempern um 70°C nähern sich bei dem einsetzenden Kristallisationsvorgang die in amorphem Selen bereits vorliegenden Ketten auf die Atomabstände des hexagonalen Gitters. In kristallinen Teilbereichen beträgt der kleinste Abstand zwischen Selenatomen benachbarter Schraubenachsen $3,49 \text{ \AA}$.

Die Elementarzelle des hexagonalen Selengitters enthält drei Atome. Die trigonale Achse ist Schraubenachse (vergl. Abb. 7). Ätzuntersuchungen an hexagonalen Seleneinkristallen ⁽²⁴⁾ weisen auf linksdrehende Ketten hin. Aus der Messung der optischen Aktivität dünner Kristallplättchen, bei denen die Kettenrichtung senkrecht zur Fläche lag, geht hervor, daß es sowohl Kristallbereiche mit Rechts- als auch mit Linksspiralen gibt. Ent-

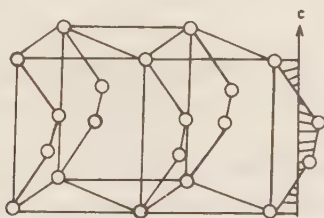


Abb. 7 Zur Gitterstruktur des hexagonalen Selens.

sprechend dem verschiedenen Schraubensinn der Ketten treten nämlich rechts- oder linksdrehende Bereiche auf ⁽²⁵⁾.

Benutzten wir goldbedampftes Glas als Trägermaterial, so wurden mit der Debye-Scherrer-Methode an unseren getemperten Schichten nur (10.0)-Reflexe gemessen (vergl. Abb. 4 und 5 im Anhang).

Diese aufgedampften Goldschichten von $0,2\mu$ Dicke (vergl. Tabelle 1) wiesen eine Textur auf. Die (111)-Ebenen lagen parallel zur Auffängerfläche aus Glas.

Da nur (10.0)-Reflexe des hexagonalen Selen auftreten, liegt die Vermutung nahe, daß bei diesen Aufdampfschichten die c-Achsen der hexagonalen Kristalle parallel zur Auffängerfläche verlaufen (vergl. Abb. 8).

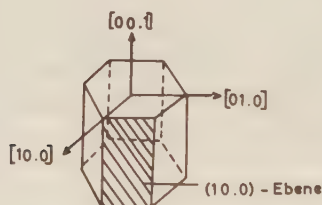


Abb. 8 Zur Orientierung der hexagonalen Selen-Kristallite in den getemperten Schichten.

Aus der Breite der (10.0)-Reflexe läßt sich der Kristallitdurchmesser in Richtung senkrecht zu den (10.0)-Ebenen zu $D_{10.0} = 700 \text{ \AA}$ berechnen (26).

Das Aluminiumblech, auf das wir aufdampften, wies eine Walztextur auf. Parallel zur Walzebene lagen (220)- und (311)-Ebenen. Die beiden stärksten Aluminium-Reflexe im Debye-Scherrer-Diagramm, der (111)- und der (200)-Reflex, erschienen nur andeutungsweise (vergl. Probe 13, Abb. 6 im Anhang). Auf diesem Trägermaterial treten nach dem Tempern der (10.1)-, (10.0)-, (10.2)- und andeutungsweise

der (11.1)-Reflex des hexagonalen Selens auf (vergl. Abb. 6 im Anhang).

Auch auf den Auffängerflächen aus Aluminium lagen also (10.0)-Ebenen und damit die c-Achsen parallel zur Auffängerfläche. Es befinden sich aber zusätzlich auch die (10.1)-, (10.2)- und in sehr geringem Maße die (11.1)-Ebenen in Reflexionslage.

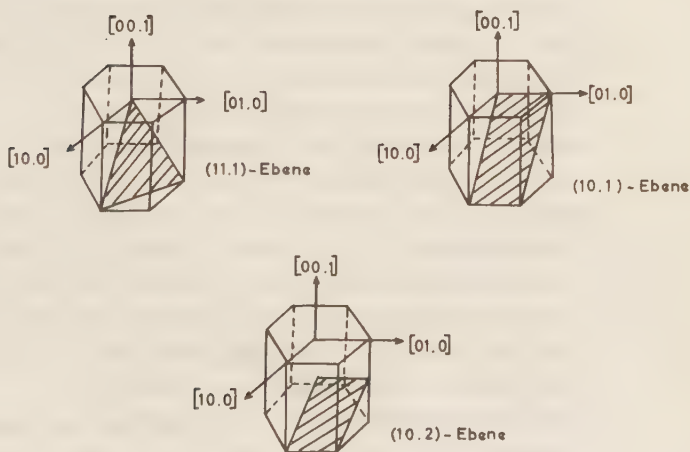


Abb. 9 Zur Orientierung der hexagonalen Selen-Kristallite in den getemperten Schichten.

β. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Eigene elektronenmikroskopische Untersuchungen an Selen bestätigten, daß bei Zimmertemperatur aufgedampfte Proben im wesentlichen amorph sind (vergl. Abb. 10 und 11 im Anhang).

Abb. 10 zeigt eine aufgedampfte Selenschicht von ca. 0,3 μ Dicke in Durchstrahlung. Abb. 11 ist

eine Feinbereichsbeugungsaufnahme aus dem in Abb. 10 gezeigten Gebiet.

In den Abb. 12, 13 und 14 (siehe Anhang) wird das Wandern der Kristallisationsgrenze durch das Gebiet der Probe in Richtung eines Temperaturgradienten gezeigt.

Die beiden folgenden Abb. 15 und 16 (siehe Anhang) stellen Elektronenbeugungsbilder aus in Abb. 14 in Durchstrahlung gezeigten Bereichen dar. Die Feinbereichsbeugungsaufnahme Abb. 15 weist darauf hin, daß mehrere Kristallite durch die Selektorblende (Durchmesser $2\ \mu$) ausgeblendet wurden. Dagegen zeigt Abb. 16 ein für einen Einkristall typisches Beugungsdiagramm. Die Indizierung wurde in Anlehnung an Richter und Knödler (27) vorgenommen.

Wie aus der Lage der Punktreflexe (vergl. Abb. 16 im Anhang) zu erkennen ist, liegt die hexagonale Selenschicht mit der (10.0)-Ebene senkrecht zum Primärstrahl. Die c-Achse dieses hexagonalen Kristalls verläuft also parallel zur Auffangerfläche. Damit werden die röntgenographischen Ergebnisse für die auf Glas aufgedampften und anschließend getemperten Selenschichten bestätigt.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren (11) ist die Größe der Kristallite von der vorangegangenen Wärmebehandlung abhängig (siehe vorne). So liefert langsames Erhöhen der Temperatur feine (vergl. Abb. 17, 18, 19 im Anhang), rasches Erhöhen dagegen grobkörnige (vergl. Abb. 12, 13, 14, 20 im Anhang) Schichten. Die Auflösung der Ringe in Abb. 19 (siehe Anhang) in einzelne Reflexe von Einkriställchen zeigt, daß innerhalb des Querschnittes unseres Primärstrahls, der durch die Selektorblende auf $2\ \mu$ Durchmesser begrenzt wurde, keine kontinuierliche Folge von allen möglichen Richtungen orientierter Kriställchen vorhanden ist.

Das liefert die Möglichkeit, die Dimension der Kristallite aus einem Vergleich mit dem Strahlquerschnitt zu bestimmen. Ihr Durchmesser ist demnach zwar kleiner als $2\ \mu$, jedoch nicht klein gegen $2\ \mu$. Bei der in den Abb. 12, 13, 14 (siehe Anhang) gezeigten Probe sind die Kristallite noch größer, so daß sich nur ausgesprochene Punktreflexe im Feinbereichsbeugungsbild (vergl. Abb. 15, 16 im Anhang) aufnehmen lassen. Die (10.0)-Ebenen des einkristallinen Teilbereiches, an dem das in Abb. 16 gezeigte Beugungsbild aufgenommen wurde, hatten einen Durchmesser von mehr als $2\ \mu$.

Abb. 21 (siehe Anhang) zeigt das Beugungsdiagramm der bei -60°C aufgedampften Selenschichten. Es sind drei diffuse und drei scharfe Ringe zu erkennen. Die Auswertung der scharfen Maxima mit einem Komparator liefert bei der Wellenlänge $\lambda = 0,0416\ \text{\AA}$, mit der bei 80 kV Beschleunigungsspannung im Elektronenmikroskop gearbeitet wurde, die Netzebenenabstände der (10.1)-, (11.0)- und (21.1)-Ebenen des hexagonalen Selens.

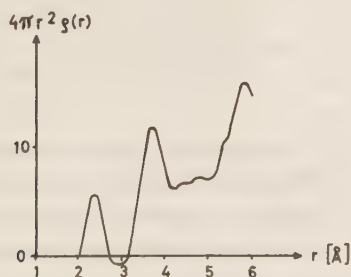


Abb. 22 Atomverteilungskurve für eine Schichtpaketbildung aus Se_6 -Ringen nach Richter und Herre⁽⁸⁾. Dabei sind ρ die Dichte und r der Atomabstand.

Die Auswertung der Photometerkurve der drei diffusen Ringe der Abb. 21 lieferte die nach Richter und Herre (8) und Grimminger (9) für Se_6 -Ring-Schichten zu erwartende radiale Dichteverteilung (vergl. Abb. 22), welche von diesen durch Aufdampfen bei -180°C gewonnen wurde. Der Dampf aller festen Selenmodifikationen besteht nämlich bis 900°C aus Se_6 -Ringen (28), (29), (30), (31). Dampft man bei der Temperatur der flüssigen Luft auf, so frieren die im Seldampf vorliegenden Se_6 -Ringe ein. Röntgenographische Untersuchungen (8), (9) ergaben für derart gewonnene Selschichten den in Abb. 23 gezeigten Aufbau. Wird die Auffängerfläche nicht auf -180°C gekühlt, so brechen bei der Kondensation des Seldampfes die Ringmoleküle je nach der Temperatur mehr oder weniger auf und schließen sich mit Nach-

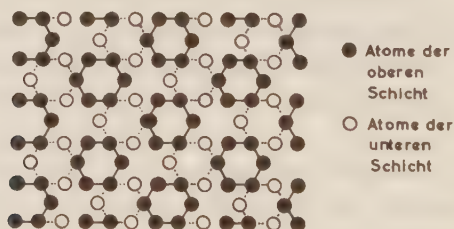


Abb. 23 Strukturmodell für eine Schichtlagerung aus Se_6 -Ringen. Der Atomabstand nächster Nachbarn innerhalb eines Ringes beträgt $3,18 \text{ \AA}$, der benachbarter Ringe $3,67 \text{ \AA}$.

bargebildeten durch homöopolare Bindungen zu längeren Selenketten zusammen. Diese Situation lag offensichtlich in unseren Experimenten vor, wenn bei

-60°C aufgedampft wurde. Neben den für die Se_6 -Ring-Schichten typischen diffusen Ringen traten in den Beugungsbildern nämlich Ringe auf, die für einen hexagonalen Aufbau charakteristisch sind.

γ) Optische Untersuchungen

Unsere getemperten Aufdampfschichten aus hexagonalem Selen zeigten unter einem Polarisationsmikroskop bei Verwendung von linear polarisiertem Licht, wie der Abb. 24 (siehe Anhang) zu entnehmen ist, schwarze Extinktionskreuze. Es standen also die einachsigen Kristallite unserer hexagonalen Selen-schichten mit ihren optisch ausgezeichneten Kristallachsen senkrecht zur optischen Achse des Polarisationsmikroskops. Somit ist auch Abb. 24 eine Bestätigung dafür, daß die c-Achsen, die für hexagonales Selen die optisch wirksamen Achsen darstellen, parallel zur Auffängerfläche liegen, denn senkrecht zu dieser wurde mikroskopiert. Durchstrahlten wir unsere hexagonalen Selenschichten mit zirkular polarisiertem Licht, indem wir zwischen Polarisator und Kristall ein $\lambda/4$ - Plättchen in Diagonalstellung einsetzten, und benutzten wir einen zirkularen Analysator, so verschwanden die Achsenkreuze und wir erhielten an Stelle von Abb. 24 die Abb. 25 (Siehe Anhang). An Hand der Abbildungen 24 und 25 läßt sich der Kristallisationsvorgang diskutieren. An den Kreuzungspunkten der Extinktionslinien lagen die Kristallisationskeime. Von dort aus wuchsen die hexagonalen Kristalle senkrecht zu den c-Achsen in das amorphe Gebiet hinein. Den Abb. 24 und 25 ist deutlich zu entnehmen, an welchen Stellen die Wachstumsfronten verschiedener kristalliner Bereiche aufeinander trafen. Diese Erscheinungen stehen in Einklang mit experi-

menten anderer Autoren: Bei sphärolithischem Wachstum von Selenkristallen liegen nach Messungen von Moenke-Blankenburg (11), (23), Theis (32) und Blankenburg und Mitarbeitern (33) die c-Achsen unter Temperbedingungen, wie sie bei unseren Versuchen gegeben waren, parallel zur Auffängerfläche.

Somit sind durch optische Versuche die röntgenographischen und die elektronenmikroskopischen Befunde bestätigt.

δ) Bestimmung topographischer Eigenschaften der Selenschichten

In den lichtmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 24 und 25) sind deutlich Faltungen in der durchkristallisierten Selenschicht zu erkennen. Diese gehen etwa strahlenförmig von den Kristallisationsursprüngen aus. Die Abb. 17, 18 und 20 (siehe Anhang) zeigen elektronenmikroskopische Aufnahmen solcher Falten. Die hellen Punkte in der elektronenmikroskopischen Dunkelfeldaufnahme entsprechen Kristalliten.

b) Zur Injektion von Ladungsträgern in amorphe Selenschichten

a) Bandstruktur und Photoleitung bei Selen

Theoretische Arbeiten über die Bänderstruktur von Selen liegen von Reitz (34), Olechna und Knox (35) und Cheglov (36), (37) vor. In allen drei Fällen wird nach der Methode der gebundenen Näherung verfahren. Nur der Einfluß nächster Nachbarn innerhalb einer Selenkette wird berücksichtigt, so daß die Ergebnisse dieser Rechnungen, sowohl für hexagonales als auch für amorphes Selen gelten.

Das Valenzband des Festkörpers Selen entsteht durch

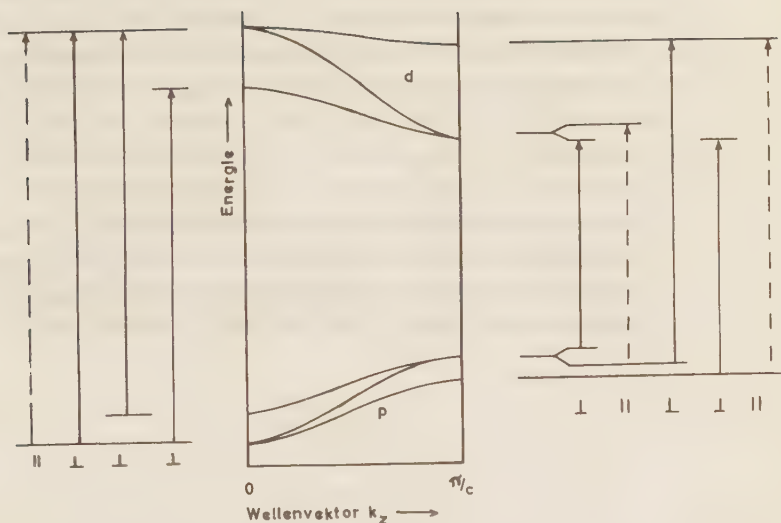


Abb. 26 Die Energie in Abhängigkeit vom Wellenvektor für Selen nach Olechna und Knox (35).

Aufspaltung der p-Zustände, das Leitungsband durch Aufspaltung der d-Zustände des Einzelatoms. Uns interessieren deshalb die Wellenfunktionen p und d. Die Rechnungen von Olechna und Knox (35) stellen eine Erweiterung des Reitzschen Modells dar. Zusätzlich wird hierbei Hybridisierung mit 4s- und höheren Zuständen berücksichtigt. Cheglekov (36), (37) berechnet nach dem Hartree-Fock-Verfahren lediglich die p-Bandstruktur und kommt zu ähnlichen Ergebnissen wie Reitz (34), Olechna und Knox (35). Diese Modelle erlauben die Berechnung der Übergangsmöglichkeiten zwischen p- und d-Zuständen für die Parallel- und Senkrechstellung des Lichtvektors zur c-Achse des Kristalls (vergl. obige Abb. 26). Eine Aussage über die genaue energetische Lage der

Bänder ist nicht möglich. Diese Frage muß durch einen Vergleich der Rechnungen mit experimentellen Befunden geklärt werden. So interpretieren Gobrecht und Tausend (38) nach ihren optischen Messungen an hexagonalem Selen die Rechnungen von Reitz gemäß Abb. 27.

Ein ähnlicher Deutungsversuch findet sich bei Sobolev (39) und Stuke (40) (vergl. Abb. 28). Die stärkere Wechselwirkung zwischen Selenatomen benachbarter Ketten im hexagonalen Selen ist für die langwelligere Photoabsorption dieser Modifikation verantwortlich. Es ist für hexagonales

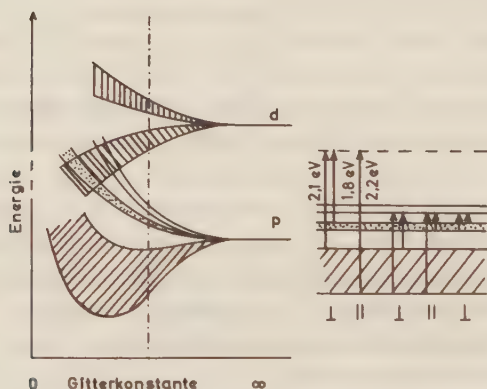


Abb. 27 Bändermodell von Selen nach Gobrecht und Tausend (38). Das oberste p-Band ist nach Reitz (34) unbesetzt.

Selen eine geringere Breite der verbotenen Zone anzunehmen. Die Absorptionskante ist relativ scharf. Die fehlende Fernordnung im amorphen Selen wird als Ursache der weniger scharfen Absorptionskante dieser

Modifikation angesehen. Nach Hartke und Regensburger ⁽³⁾ wird die Gestalt der Absorptionskante des amorphen Selen durch Übergänge von Elektronen aus lokalen Niveaus, die knapp unterhalb der Fermikante liegen, in Excitonenzustände 0,08 eV unter dem Leitungsband bestimmt. Da ihr Verlauf der Urbachschen Regel gehorcht, sollten Phononenprozesse beteiligt sein.

Sowohl amorphes als auch hexagonales Selen sind p-leitend. Die Beweglichkeit der Löcher läßt sich in beiden Modifikationen zu $0,15 \text{ cm}^2/\text{Volt sec}$ bestimmen ^{(41),(42),(43),(44),(45)}. Die Beweglich-

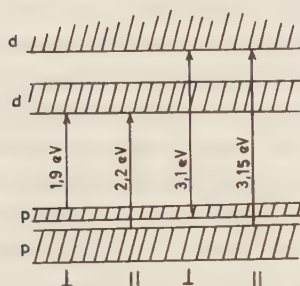


Abb. 28 Bändermodell von Selen nach Sobolev ⁽³⁹⁾ und Stuke ⁽⁴⁰⁾.

keit der Elektronen ist im amorphen Selen rund zwei- unddreißig mal kleiner ^{(41),(42),(43),(44),(45)}.

Auch im hexagonalen Selen wird die Löcherleitung auf den Unterschied der Beweglichkeit der Elektronen und Defektelektronen zurückgeführt.

Die Leitfähigkeit von hexagonalem und amorphem Selen verhält sich wie $10^9:1$.

Die geringere Beweglichkeit der Elektronen wird durch Einfang dieser Ladungsträgersorte in tieferen

Fallen erklärt. Dagegen werden nur flache Defekt-elektronenfallen angenommen. Aus diesen können die eingefangenen Löcher durch Zufuhr von thermischer Energie mit größerer Wahrscheinlichkeit wieder befreit werden und an einem Ladungsträgertransport teilnehmen (41), (42), (43), (44).

Durch Einstrahlung von Licht tritt eine Änderung der Aktivierungsenergie der Beweglichkeit auf. Eine stetige Verminderung der Aktivierungsenergie durch Belichtung zeigen z.B. in mehreren Stufen gemessene Glow-Kurven bei Einkristallen (25), (46). Die Photo-leitfähigkeit kommt also durch einen Anstieg der Beweglichkeit zustande.

β) Vorstellungen zum Injektionsmechanismus
Bringt man amorphes Selen mit hexagonalem oder mit solchem vom Se_6 -Ring-Typus in Kontakt, so laden sich die beiden kontaktierenden Stoffe gegeneinander auf. An der Grenze von dem einen zum anderen System wird die Elektronenkonzentration nicht mehr durch eine Neutralitätsbedingung des einzelnen Systems festgelegt, sondern nur durch die Forderung des thermischen Gleichgewichtes. Zu dessen Einstellung werden der kontaktierenden amorphen Randschicht Elektronen entzogen und der hexagonalen bzw. der Se_6 -Ring-Schicht zugeführt. Amorphes Selen besitzt mit 4,42 eV (47) bzw. 4,62 eV (48) eine kleinere Elektronenaustrittsarbeit als hexagonales Selen mit 4,8 eV (49), (50). Auch für Se_6 -Ring-Schichten, deren Elektronenaustrittsarbeit nicht bekannt war, unterstellen wir Werte $> 4,62$ eV. Eine Rechtfertigung dafür sehen wir in späteren Versuchsergebnissen (vergl. III, b, γ). In den Selschichten treten also durch das Kontaktieren Raumladungszonen auf. Die Dicke dieser Raumladungszonen beträgt größenordnungsmäßig 10^{-4} cm (51). Beim idealen Kontakt zwischen ver-

schiedenen Selenmodifikationen treten keine Flächenladungen, sondern nur Raumladungen auf. Der Potentialverlauf zeigt dann keinen Knick. Seine Berechnung für einen solchen Halbleiter-Halbleiterkontakt kann also so erfolgen, daß man die Poisson-Gleichung

$$\Delta V(x) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho(x)$$

in beiden Bereichen integriert und die beiden Lösungen so aneinanderpaßt, daß $V(x)$ eine glatte Kurve wird. Die folgende Abb. 29 zeigt schematisch den so in Anlehnung an Ehrenberg ⁽⁵²⁾ gewonnenen Kontakt zwischen amorphem und hexagonalem Selen im thermischen Gleichgewicht.

Für den Kontakt zwischen amorphem Selen und Se_6 -Ring-Schichten gilt entsprechendes; wir unterstellen dabei für die Ringschichten im Hinblick auf im

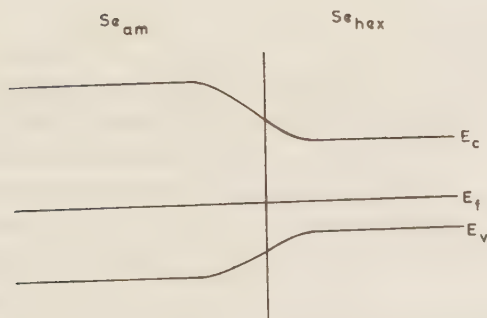


Abb. 29 Injizierender Kontakt zwischen amorphem und hexagonalem Selen im thermischen Gleichgewicht (schematisch).

folgenden noch zu diskutierende Versuchsergebnisse

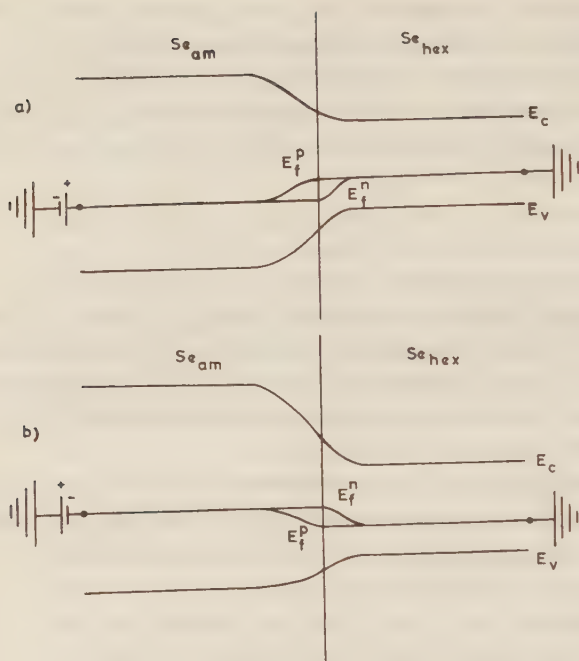


Abb. 30 Verlauf der Fermi-niveaus im Kontakt zwischen amorphem und hexagonalem Selen bei Anlegen eines elektrischen Feldes.
a) Begünstigung einer Elektroneninjektion,
b) Begünstigung einer Löcherinjektion aus der hexagonalen in die amorphe Selenschicht.

einen geringeren Bandabstand als bei amorphem Selen. Legt man ein elektrisches Feld an, so verlaufen die Fermikanten für Elektronen und Defektelektronen nicht mehr waagerecht und stimmen auch nicht mehr überein. Die obige Abb. 30 zeigt schematisch in Anlehnung an Spenke ⁽⁵³⁾ den Verlauf der Nichtgleichgewichtsfermikanten bei Anlegen eines äußeren Feldes. Da aus energetischen Gründen die Elektronen

die Fermikante "freiwillig" nur hinab-, die Löcher aber "freiwillig" nur hinauflaufen, stellt der Fall a die Begünstigung einer Elektroneninjektion, der Fall b die Begünstigung einer Löcherinjektion aus der hexagonalen in die amorphe Schicht dar.

In der Praxis werden nun diese Idealkontakte kaum erreicht. An der Selenoberfläche sind die Gitterteilchen nur einseitig von Nachbarn umgeben. Die fehlende Wechselwirkung verändert die Terme der Valenzelektronen der Oberflächenatome. Gerlach (54) hat die Energie von Oberflächenzuständen als Funktion der Änderung der Coulomb-Energie an der Oberfläche nach der Methode der gebundenen Näherung bei Berücksichtigung nächster Nachbarn für Selen diskutiert. Danach sind Akzeptorenniveaus in der verbotenen Zone zu erwarten. Nach Stuke (55) wirken Kettenenden als Akzeptoren für Elektronen. Die Akzeptorenniveaus liegen unterhalb der Fermikante, sind also nicht erschöpft. Zwischen den Löchern im Valenzband und negativ geladenen Akzeptoren besteht eine Coulombsche Anziehung. Nach Maßgabe der Ansammlung von Löchern in der Nähe eines negativ geladenen Akzeptors baut sich im Selen eine Anreicherungszone für Löcher auf. Der mit ihr verbundene Potentialverlauf (vergl. Abb. 31a) hat den Charakter einer Potentialmulde für Defektelektronen, aus der diese nur durch Zufuhr von thermischer Energie befreit werden können.

Auch an Oberflächen parallel zur c-Achse sind nun eine größere Anzahl von Kettenenden anzutreffen. Nimmt man eine Kettenlänge von 10^3 Atomen an (vergl. Abschnitt III, a, 4), so werden bei hexagonalem Selen etwa $3 \cdot 10^{12}$, bei amorphem Selen ca. $2 \cdot 10^{12}$ Kettenenden, die als Akzeptoren für Elektronen wirken, pro cm^2 anzutreffen sein.

Außerdem treten atomare Doppelschichten dadurch

auf, daß sich in den Rümpfen der Oberflächenatome Verschiebungen der Ladungsschwerpunkte der Elektronenwolken ergeben. Dieser Effekt führt lediglich zu einer Polarisierung der Randschicht.

Weiterhin ist der Einfluß von Fremdatomen an der Selenoberfläche zu berücksichtigen. Diese können ähnlich wie im Kristallinneren zusätzliche lokalisierte Energieniveaus im verbotenen Band hervorrufen. Nach Bardeen ⁽⁵⁶⁾ sind diese Oberflächen-niveaus mehr oder weniger stark besetzt. Dadurch wird die Oberfläche aufgeladen und im Halbleiterinneren eine Raumladungsrandschicht von entgegengesetzter Polarität influenziert. Da die Valenzen der Atome innerhalb einer Selenkette abgesättigt sind, die Selenketten untereinander also nur durch Van der Waalssche Kräfte gebunden werden, ist auch die Bindung zwischen angelagerten Fremdatomen und der parallel zu den Selenketten verlaufenden Oberfläche einer Selenprobe Van der Waalsscher Natur. An Selenoberflächen kann also mit Ausnahme der Stellen, die unabgesättigte Kettenenden enthalten, nur physikalische Adsorption erfolgen. Infolge der schwachen Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Atomen und dem Adsorber werden dann in der Selenoberfläche nur Störterme aufgebaut, die nahe an den Bandrändern liegen. An den unabgesättigten Kettenenden kann dagegen Chemisorption von Fremdatomen erfolgen. Das führt zum Aufbau tiefer Fallen. Da durch die an den Oberflächen in der Regel adsorbierbaren Fremdatome und durch fehlende Wechselwirkung Oberflächenterme geschaffen werden, können sich dort Flächenladungen bilden, und das Potential kann am Kontakt einen Knick oder eine Sprungstelle aufweisen. Danach kann der reale injizierende Halbleiter-Halbleiter-Kontakt zwischen amorphem und hexagonalem Selen bzw. solchem vom Se_6 -Ring-Typus

das in der folgenden Abb. 31 gezeigte Aussehen haben. Da das hexagonale Selen die höhere elektrische Leitfähigkeit besitzt, fallen dort die Raumladungszonen schmäler als im amorphen Selen aus.

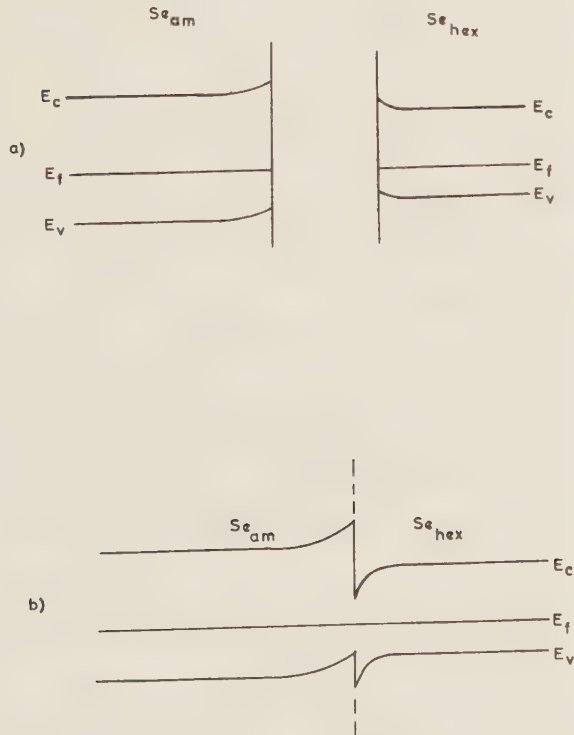


Abb. 31 Halbleiter-Halbleiter-Kontakt zwischen amorphem und hexagonalem Selen a) vor und b) nach der Kontaktierung (schematisch).

γ) Experimentelle Bestätigung des
Injektionsmodells

Weil die Dicke der amorphen Teilschichten unserer

Proben in der Größenordnung der Raumladungsschichtdicke lag, diese aber von einer an die Schicht angelegten Spannung abhängt, zeigten die an unseren Selenschichtpaketen aufgenommenen Strom-Spannungscharakteristiken den in Abb. 32 (siehe Anhang) erkennbaren nichtlinearen Verlauf. Der Widerstand nahm mit wachsender Spannung ab. Bei Belichtung lagen die Verhältnisse ähnlich: Es trat dann lediglich eine Parallelverschiebung der Geraden $-\ln R = C \cdot U^{1/2}$ nach kleineren Widerständen hin auf. Der gradlinige Verlauf in Abb. 32 bei Spannungen bis ca. 80 Volt kam unseres Erachtens durch den injizierenden Kontakt zustande. Bei höheren Spannungen trat ein zweiter linearer Bereich auf, der durch hohe Feldstärken hervorgerufen wurde. In guter Übereinstimmung mit Messungen von Kuwagata und Mitarbeitern (57), sowie von Regel und Tagiev (58), (59), die an hexagonalem, amorphem und an Pressproben aus einer Mischung von gepulvertem hexagonalem und amorphem Selen durchgeführt wurden, fanden wir in Gebieten kurz unterhalb der Durchbruchfeldstärke, die für Selen bei $5 \cdot 10^5$ Volt/cm liegt (41), (44) und in unseren mehrere μ dicken Schichten bei einer Spannung von etwa 80 Volt erreicht wurde, ebenfalls eine lineare Beziehung zwischen dem natürlichen Logarithmus der elektrischen Leitfähigkeit und der Wurzel aus der elektrischen Feldstärke.

Unsere in Anlehnung an Ehrenberg (52) entwickelten Vorstellungen über den Kontakt zwischen amorphem und hexagonalem Selen (vergl. Abb. 29 und 31b) lassen sich auch durch lichtelektrische Versuche bestätigen. Stellt der Aufbau der Löcheranreicherungszone in der Grenzschicht des amorphen Selens bereits eine Löcherinjektion dar, so wird diese in noch stärkerem Maße wirksam, wenn im hexagonalen Selen

durch Belichtung die Löcherkonzentration erhöht wird. Um dies zu zeigen, strahlten wir Licht einer Wellenlänge ($> 550 \text{ nm}$) ein, bei der nur im hexagonalen Teil des Schichtsystems Photoabsorption erfolgte (vergl. Abb. 33 im Anhang). Bei Bestrahlung lud sich nun in der Regel die amorphe Selenschicht gegen die hexagonale positiv auf, gleichgültig, von welcher Seite wir die Belichtung des Systems vornahmen. Es mußte also eine Löcherinjektion in die amorphe Schicht erfolgt sein. Da ein Einfluß der Goldelektroden auf die spektrale Empfindlichkeit der Selenproben vorhanden ist, wurden die Photo-EMK-Messungen an sog. "offenen Systemen" durchgeführt. Hierbei ersetzten wir die an die amorphe Selenschicht angrenzende Goldelektrode durch eine die Probe nicht berührende Meßsonde. Durch Influenz konnten wir so die an der Oberfläche der amorphen Schicht bei Bestrahlung auftretende positive Photo-EMK messen. Wurde nach der in Abb. 34 skizzierten Meßanordnung verfahren, so machte sich das Reflexionsvermögen der Goldelektroden störend bemerkbar. Von 588 nm nach längeren Wellen hin weist Gold ein Reflexionsvermögen von 90% und mehr auf (60), (61), (62), (63), (64), (65), (66). Demzufolge sind bei Systemen, bei denen durch eine Goldelektrode hindurch belichtet werden mußte, die bei 688 nm gelegenen Maxima der Photo-EMK nicht zu messen (vergl. Abb. 35). Unterhalb von 588 nm sinkt das Reflexionsvermögen von Gold auf unter 40% ab (60), (62), (63), (65), (66), (67), so daß die Selenschichten noch hinreichend intensiv bestrahlt werden. Da im Wellenlängenbereich $\leq 550 \text{ nm}$ die Photoabsorption von hexagonalem Selen größer als die von amorphem Selen ist, trat eine positive Aufladung der amorphen gegen die hexagonale Schicht in unseren Schichtsystemen natürlich auch hier auf (vergl. Abb.

35 im Anhang).

Wie den Abb. 29 und 31b zu entnehmen ist, baut sich an der Grenze zwischen den beiden Selenschichten verschiedener Modifikation eine elektrische Raumladungsschicht auf. In der amorphen Schicht häufen sich Löcher und in der hexagonalen Schicht Elektronen an. Mit wachsender Defektelektronenverarmung in dem Randgebiet der hexagonalen Schicht wird eine Löcher-

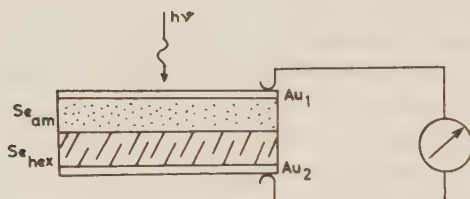


Abb. 34 Messung der Photo-EMK an einem Schichtsystem aus hexagonalem und amorphem Selen. Au_1 und Au_2 sind lichtdurchlässige Goldelektroden, G ein Elektrometer.

injektion aus der hexagonalen in die amorphe Selenschicht unwahrscheinlicher. Außerdem erhöht sich in Anreicherungsgebieten (Löcheranreicherung in der amorphen Randschicht, Elektronenanreicherung in der hexagonalen Randschicht) die Rekombinationswahrscheinlichkeit von Löchern und Elektronen ⁽⁶⁸⁾, so daß auch aus diesem Grunde die Photo-EMK nicht beliebig groß werden kann. Von einer Erschöpfung des Defektelektronenreservoirs im hexagonalen Selen durch Belichtung kann abgesehen werden.

Die zuletzt entwickelten Vorstellungen konnten von uns ebenfalls für Kontakte zwischen amorphem und

hexagonalem Selen experimentell belegt werden (vergl. Abb. 36 im Anhang). Der zeitliche Verlauf der Photo-EMK bei konstanter Belichtung wird durch das Verhältnis von Rekombinations- und Erzeugungsrate bestimmt. Die Messungen an unseren Proben deuten danach daraufhin, daß nach etwa einer Sekunde Belichtungszeit die Rekombinationsrate größer als die durch Belichtung eingestellte Erzeugungsrate der Ladungsträger wurde. Eine Ermüdung des Photoelements kam auch in dem Abnehmen der Photo-EMK mit kürzer werdender Erholzeit der Proben im Dunkeln zwischen aufeinanderfolgenden Belichtungen zum Ausdruck (vergl. Abb. 36). Es war eine gewisse Zeit erforderlich, um die bei Belichtung einsetzende Rekombination nach Abschalten der Belichtung auf den Dunkelwert abzubauen.

Verwendeten wir hingegen Se_6 -Ring-Schichten als Sensibilisatoren, so zeigte die Photo-EMK die in Abb. 37 (siehe Anhang) wiedergegebene Zeitabhängigkeit. Nach einer Einspielzeit hielten sich Erzeugungs- und Rekombinationsrate das Gleichgewicht. Daraus ist zu schließen, daß die Kontaktzone in diesem Falle weniger Rekombinationszentren enthielt. Bei der Bestimmung der spektralen Abhängigkeit der Injektion aus Ringschichten war die obere Gold-elektrode als Raster ausgebildet. Dadurch traten die elektro-optischen Eigenschaften der Selenschichten für Wellenlängen $> 588 \text{ nm}$ deutlich hervor, da das starke Reflexionsvermögen von Gold im Wellenlängenbereich über 588 nm nun keine entscheidende Rolle mehr spielte.

Die Ergebnisse der Photo-EMK-Messungen an unseren Proben stehen in Einklang mit neueren Vorstellungen von Ruppel (69), (70) über das Auftreten von Photospannungen an inhomogenen Gebieten innerhalb eines Photoleiters. Übertragen auf unsere Schichtsysteme

kann die Grenze zwischen amorpher und hexagonaler Selenteilschicht bzw. Se_6 -Ring-Schicht als inhomogene Zone im Ruppelschen Sinne angesehen werden. Unter diesen Voraussetzungen beschreibt die Ruppelsche Theorie unsere Photo-EMK-Messungen recht genau. Sogar Anomalien wie die Umkehr des Vorzeichens der Photo-EMK (vergl. Abb. 35, Probe 17 im Anhang) werden erfaßt. Auf nähere Einzelheiten muß hier aber verzichtet werden. Bei Untersuchungen über den Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes auf die Ladungsträgerinjektion zeigte sich bei Messungen an unbelichteten Proben, daß ein stärkerer Strom floß, wenn die amorphe Teilschicht gegenüber der hexagonalen auf positivem Potential lag (vergl. Abb. 32). Eine Erklärung bietet sich bei Betrachtung der Abb. 30 an. Für Löcher sind die höher gelegenen Zustände die energetisch günstigeren. Bei positiver Polung der amorphen Selenschicht wandern die dieser Teilschicht aus dem äußeren Stromkreis zugeführten Löcher auf ihrem Weg durch das Schichtsystem dann von energetisch ungünstigeren in energetisch günstigere Zustände, weil sie in der Kontaktzone gemäß dem Verlauf ihrer Fermikante aufsteigen können. Bei entgegengesetzter Polung (vergl. Abb. 30b) ist dies hingegen umgekehrt. Ergänzen wir diese Diskussion, die wir bisher unter der Annahme eines idealen Halbleiter-Halbleiter-Kontaktes führten, an Hand der Abb. 31b, welche die Verhältnisse am realen Halbleiter-Halbleiter-Kontakt darstellt! Die Anreicherungszone für Defektelektronen am Rande der amorphen Selenschicht ist eine Potentialmulde für Löcher, aus der diese nur durch Zufuhr von thermischer Energie wieder nach unten, d. h. in energetisch höhere Zustände gehoben werden können. Die in der amorphen Selenschicht an der Grenze zur hexagonalen Schicht vorliegende Defektelektronenan-

reicherungszone (vergl. Abb. 31b) wird durch eine Löcherinjektion aus der hexagonalen Schicht verbreitert. Das ist offensichtlich der Fall, wenn man an die amorphe Schicht eine negative Spannung anlegt. Bei umgekehrter Polung wird dagegen diese Anreicherungszone und damit deren löchereinfangende Wirkung verkleinert. Es fließt ein stärkerer Löcherstrom durch die Probe als bei negativer Aufladung der amorphen Selenschicht durch ein äußeres elektrisches Feld.

Strahlt man bei Anliegen eines Feldes Licht einer Wellenlänge ein, bei der in der amorphen Selenschicht keine Anregung erfolgt, im hexagonalen Teil des Schichtsystems jedoch Band-Band-Übergänge möglich sind, so findet auch jetzt im hexagonalen Teil eine Absenkung des Fermi-niveaus statt. Dadurch wird aber eine erhöhte Diffusion von Defektelektronen aus der hexagonalen Schicht in die amorphe nur noch dann möglich, wenn wir die amorphe Oberfläche des Schichtsystems in der Korona negativ aufladen. Bei negativem Oberflächenpotential begünstigt die Richtung des äußeren elektrischen Feldes, das durch die Beladung in der Korona hervorgerufen wurde, die Injektion. Die in die amorphe Schicht injizierten Löcher wandern auf die Probenoberfläche zu und neutralisieren die Oberflächenladungen.

Ein positives Oberflächenpotential verhindert dagegen eine Diffusion der in der hexagonalen Teilschicht durch Belichtung erzeugten Defektelektronen in die amorphe Schicht. Jetzt werden Photo-Defektelektronen durch das äußere Feld veranlaßt, sich auf die Kathode hinzubewegen, wo sie die von den Oberflächenladungen hervorgerufenen Influenzladungen neutralisieren. Hingegen werden unter dem Einfluß des elektrischen Feldes die bei Belichtung in der hexagonalen Schicht erzeugten Minoritäts-

träger (Elektronen) in die amorphe Schicht injiziert und tragen zum Abbau des Oberflächenpotentials bei. Je nach Richtung des angelegten Feldes werden also durch Belichtung erzeugte Löcher oder Elektronen in die amorphe Schicht injiziert.

Unser Modell des injizierenden Kontaktes wird durch die in den Abb. 32 und 38 dargestellten Meßergebnisse bestätigt, denn 1. floß durch die Probe ein stärkerer Strom, wenn die amorphe gegen die hexagonale Zwischenschicht positiv aufgeladen war, und 2. erfolgte bei Einstrahlung von rotem Licht abhängig von der Richtung des an die Probe angelegten äußeren Feldes entweder eine Löcher- oder eine Elektroneninjektion, da die spektrale Empfindlichkeit der Schichtsysteme im Roten über diejenige rein amorpher Schichten hinausging.

Wir haben bisher einen möglichen Einfluß der Elektroden auf den Injektionsmechanismus vernachlässigt. Das ist berechtigt, denn zwischen Gold und Selen existiert ein Ohmscher Kontakt ⁽¹⁰⁾. Die Austrittsarbeit für Gold beträgt 4,85 eV, die für amorphes Selen 4,42 ⁽⁴⁷⁾ bzw. 4,62 eV ⁽⁴⁸⁾ und die für hexagonales Selen 4,8 eV ⁽⁴⁹⁾, ⁽⁵⁰⁾. Ein Gold-Selen-Kontakt wird für Defektelektronen also eine Anreicherungszone an der Grenze der Selen- zur Goldschicht hin bedeuten. Für amorphe Selenschichten wurde bei Verwendung von Goldelektroden auch eine annähernd lineare Strom-Spannungs-Charakteristik gefunden ⁽⁴⁸⁾. Lediglich bei hohen Feldstärken um 10^5 Volt/cm findet man bei hexagonalem Selen an der Anode eine Verarmungsrandschicht ⁽⁷¹⁾.

Das Banderschema unserer Schichtsysteme können wir also beim Anliegen hoher Feldstärken, wie in den Abb. 39, 40, 41, 42 dargestellt, modifizieren. Wenn es sich um dünne amorphe Selenschichten von etwa 1μ Stärke handelt, erstreckt sich, wie nach

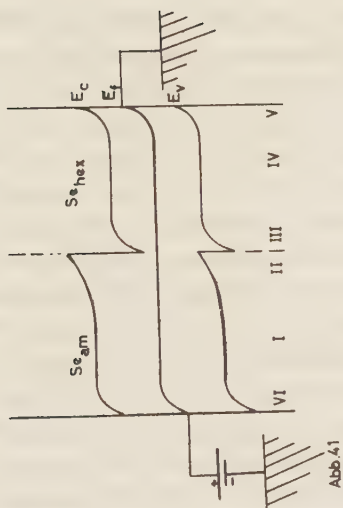


Abb. 41

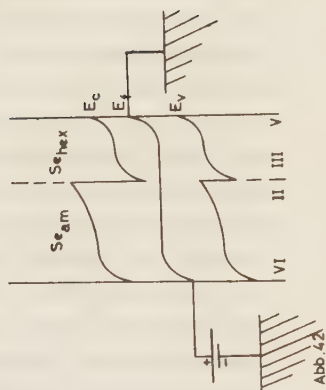


Abb. 42

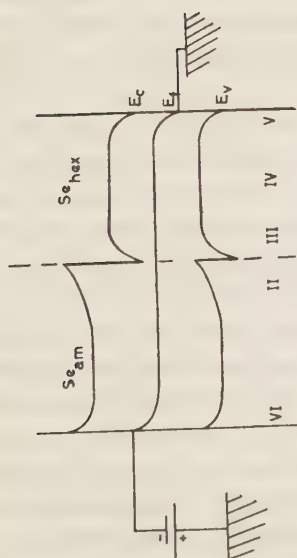


Abb. 39

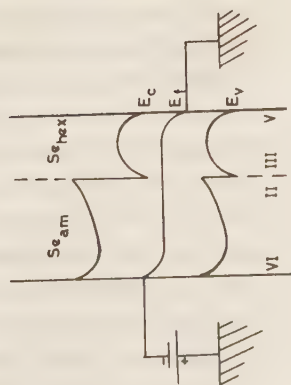


Abb. 40

(53) geschlossen werden kann, das Gebiet II (vergl. Abb. 40 und 42) über die gesamte amorphe Schicht, so daß die Abb. 39 und 41 durch die Abb. 40 und 42 ersetzt werden müssen.

Die Potentialbarrieren an den Oberflächen der Teilschichten sind so dünn, daß sie von den Ladungsträgern mit großer Wahrscheinlichkeit durchtunnelt werden können. Die Potentialbarriere der Verarmungsrandschicht im Selen-Metall-Kontakt ist bei hohen Feldstärken (vergl. Abb. 39, 40, Zone V) nach $10 \text{ \AA}$ auf den e-ten Teil abgesunken ^{(9),(72)}, die Dicke der Zone III kann nach Spenke ⁽⁷³⁾ auf $10 \text{ \AA}$ geschätzt werden. Das ergibt nach ^{(74),(75)} für beide Potentialbarrieren eine hinreichend hohe Durchtunnelungswahrscheinlichkeit, die zur Erklärung der von uns in den Proben gemessenen Ströme ausreicht. Der Kontakt zwischen Aluminium und Selen muß nach unseren Versuchsergebnissen auch eine annähernd Ohmsche Charakteristik aufweisen; er beeinflusste die Tragerinjektion zwischen verschiedenen Selenmodifikationen nicht.

Kommen wir anschließend zur Diskussion der Wellenlängenabhängigkeit der Ladungsträgerinjektion! Wie zu Beginn dieses Kapitels aufgezeigt wurde, betragen beim hexagonalen Selen die minimalen Bandabstände in Richtung der c-Achse $3,15 \text{ eV}$ (394 nm) und $2,2 \text{ eV}$ (563 nm) ^{(34),(35),(38),(39),(40)}. Die Angaben der Autoren weichen, wie den Abb. 27 und 28 zu entnehmen ist, nur geringfügig voneinander ab. Der Lichtvektor muß also parallel zur c-Achse liegen, um diese Übergänge zu bewirken. Bei Einstrahlung von Licht waren solche Band-Band-Übergänge in unseren Proben auch immer zu erreichen (vergl. Abb. 38, 43 im Anhang). Band-Band-Übergänge bei $2,1 \text{ eV}$ (590 nm) und bei $1,8$ bis $1,9 \text{ eV}$ (688 bis 654 nm) können bei Senkrechtstellung

des Lichtvektors zur c-Achse auftreten (34),(35), (39),(40). Letztere sind bei unseren Schichtpaketen ebenfalls gut ausgeprägt (vergl. Abb. 38, 43). Die 2,1 eV-Übergänge fehlen. Auf Grund der röntgenographischen Strukturuntersuchungen an diesen Schichten (vergl. III, a) erschienen diese Ergebnisse plausibel.

Beim Aufdampfen auf Aluminiumunterlagen und anschließendem Tempern waren hexagonale Schichten gewonnen worden, bei denen die c-Achsen nicht durchweg parallel zur Auffängerfläche lagen (vergl. Abschnitt III, a). Dadurch werden, wie ein Vergleich der Abb. 43 mit der Abb. 38 (siehe Anhang) zeigt, die bei 1,8 eV gelegenen Empfindlichkeitsmaxima verringert. Bei den amorphen Selenschichten handelt es sich, wie bereits deutlich hervorgehoben wurde, um quasiamorphe Gebilde: Die Selenketten sind bereits vorhanden. Sie ordnen sich beim Aufdampfen parallel zur Auffängerfläche an. Demzufolge waren 2,2 eV- und 3,15 eV-Übergänge auch bei unseren amorphen Proben gut ausgebildet (vergl. Abb. 45 im Anhang). Unseres Wissens gelang es uns damit zum ersten Male, amorphe Selenschichten mit einem Empfindlichkeitsmaximum bei 2,2 eV herzustellen.

Bei einer spektralen Sensibilisierung amorpher Selenschichten im Sichtbaren durch Ladungsträgerinjektion aus hexagonalen Schichten sind also nach unseren Untersuchungen zusätzliche Empfindlichkeitsmaxima bei 2,2 eV, und 1,8 bis 1,9 eV aufzubauen (vergl. Abb. 38, 43). Wegen einer Textur der injizierenden hexagonalen Selenschicht konnten wir jedoch einen Einfluß des bei 2,1 eV gelegenen Maximums experimentell nicht nachweisen.

Über Injektionsmöglichkeiten für Ladungsträger aus Se₆-Ring-Schichten in amorphes Selen läßt sich auf

Grund unserer Versuche noch folgendes sagen: Wie Vergleiche der Arbeiten von Grimmering⁽⁹⁾ und Schmelzer⁽⁷⁶⁾ zeigen, bleibt der bei tiefen Temperaturen gewonnene Ordnungszustand bei Zimmertemperatur fast vollständig erhalten, so daß die bei -60°C hergestellten, überwiegend aus Se_6 -Ringen bestehenden Schichten bei 20°C ausgemessen werden konnten.

Bei Belichtung injizierten die Ringschichten in angrenzendes amorphes Selen Löcher, so daß sich die amorphe Nachbarschicht positiv auflud (vergl. Abb. 45 im Anhang).

Infolge des vermutlich geringeren Bandabstandes in den Ringschichten wird dort durch Belichtung im Roten die Löcherkonzentration bzw. die Beweglichkeit gegenüber jener der amorphen Nachbarschicht wesentlich erhöht und so die Voraussetzung zur Löcherinjektion geschaffen.

Aber auch bei Einstrahlung von kurzwelligerem Licht muß die Photoabsorption in den Ringschichten starker als in den amorphen Schichten sein, da wir auch in diesem Falle eine Löcherinjektion feststellen konnten. Bei einer spektralen Sensibilisierung amorpher Selenschichten durch Ladungsträgerinjektion aus Se_6 -Ringschichten lassen sich Maxima bei 2,2 eV, 2,1 eV und 1,8 eV aufbauen (vergl. Abb. 45 im Anhang). Außerdem tritt im Gegensatz zu Schichtsystemen mit hexagonalem Injektor noch ein weiteres Maximum bei ca. 1,6 eV (769 nm) auf.

Dieses scheint für die Ringanordnung der Selenatome charakteristisch zu sein. Monoklines Selen, das aus gefalteten Se_8 -Ringen aufgebaut ist, weist bei Zimmertemperatur bis hinab zu Werten von 1,6 eV Photoempfindlichkeit auf⁽⁷⁷⁾.

c) Der Einfluß der umgebenden Gasatmosphäre
auf die Sensibilisierung

Beim elektrophotographischen Prozeß werden an der Oberfläche der amorphen Teilschicht Ionen angelagert. Die spezifischen Eigenschaften der adsorbierten Gasionen beeinflussen in charakteristischer Weise die Leitungseigenschaften der Randzone dieser Teilschicht. Je nachdem die ionisierten Gasteilchen elektropositiv oder elektronegativ sind, werden in der Oberfläche des p-leitenden Adsorbers Verarmungs- oder Anreicherungsrandschichten für Defektelektronen aufgebaut (68),(78),(79),(80). An der Oberfläche der Selenschicht adsorbierte positive Ionen wirken als Akzeptoren, adsorbierte negative Ionen als Donatoren. Außerdem besteht die Möglichkeit, daß adsorbierte Gasionen in die Schichtpakete eindiffundieren (81) und dort Veränderungen der elektrischen und optischen Eigenschaften hervorrufen.

In diesem letzten Abschnitt soll nun untersucht werden, ob verschiedene Gasbeladungen die eine Rot-sensibilisierung bewirkende Injektion beeinflussen.

Es wurden Versuche unter Stickstoff, Argon und Luft durchgeführt, in denen eine Koronaentladung bei einer "Point to Plane - Entladung" für den Fall, daß die Spitze positiv aufgeladen wurde, möglich ist (82),(83). Die Ladungsträger, die in Stickstoff, Argon und Luft die flachenhafte Kathode erreichen, sind positive Ionen des jeweils vorhandenen Gases. Ihre genaue Natur wurde bisher noch nicht eindeutig festgestellt.

Zu einem Vergleich mit den Untersuchungen an Luft sind Stickstoff und Argon gut geeignet, weil sie eine vergleichbar hohe Erzeugungsrate von Ionenpaaren besitzen (84) (vergl. Tabelle 3).

Es wurde zunächst der Dunkelabfall bei ein und

derselben Probe untersucht, nachdem sie unter einer Argonatmosphäre von 760 Torr bei einer Koronaspannung von 2,4 kV, unter einer Stickstoffatmosphäre von 760 Torr bei einer Koronaspannung von 4,5 kV und unter Luft von 760 Torr bei 5 kV mit einer positiven Oberflächenladung versehen worden war (vergl. Abb. 46 im Anhang).

Gas	<u>Ionenpaare</u> cm Torr	<u>Ionisierungs-</u> <u>spannung</u> cm Torr	<u>Ionisierungs-</u> <u>energie</u>
N ₂	12	342 Volt	15,5 eV
Ar	14	180 Volt	15,7 eV
Luft	15	365 Volt	14,6 eV *

Tabelle 3 Charakteristische Daten für Stickstoff, Argon und Luft. * Der Wert 14,6 eV wurde für eine Luftzusammensetzung von 23,5 % Sauerstoff und 76,5 % Stickstoff unter Vernachlässigung der Edelgasanteile berechnet.

Der langsamere Abfall des Oberflächenpotentials nach Aufladung in Luft bedeutet, daß hier ein Kondensator größerer Kapazität entladen wurde. Nach etwa drei Minuten Entladezeit wurde der Dunkelabfall unter Luft größer als der unter den übrigen beiden Gasen. Eine Erklärung wird von uns darin gesehen, daß für die Dunkelentladung der Selenschichtpakete zwei Mechanismen bedeutsam waren: 1. ein Abbau der Oberflächenladung infolge eines Ladungstransportes durch die Halbleiterschichten und 2. ein Abbau der Oberflächenladung durch Rekombinationsmechanismen, die infolge einer Wechselwirkung der adsorbierten Ionen mit dem Gasraum auftraten (85).

Unter diesen Voraussetzungen ist eine genaue Diskussion der elektrischen Eigenschaften von Selen-schichten an Hand des Dunkelabfalls des Oberflächen-potentials nicht möglich.

Dagegen bietet der Unterschied in der Lichtempfindlichkeit ein und derselben Probe nach Beladung in der Korona unter den drei Gasen Argon, Stickstoff und Luft die Möglichkeit, den Einfluß der adsorbierten Ionen zu studieren.

Wir stellten eine hundertprozentige Erhöhung der Quantenausbeute der jeweils unter Stickstoff und Argon gegenüber der unter Luft in der Korona beladenen Schicht fest (vergl. Abb. 38 und 47 im Anhang). Diese Erscheinung ist eindeutig auf die höhere Ionisierungsenergie des Stickstoffs und des Argons zurückzuführen. Sie sorgt dafür, daß die durch Belichtung erzeugten Elektronen schneller an der Oberfläche eingefangen werden und so zum Abbau des Oberflächenpotentials beitragen.

In Luft ist auch eine "Point to Plane - Entladung" bei negativer Spitze möglich (83), (84), (85). Dabei lagern sich die Elektronen im feldschwachen Gebiet an Sauerstoff an und bilden O_2^- - und O^- -Ionen (83), (86). Diese Ionen wandern zur Selenoberfläche und bauen dort die negative Oberflächenladung auf.

Den Abb. 38 und 43 (siehe Anhang) ist zu entnehmen, daß die Quantenausbeute im Gegensatz zu den Verhältnissen bei einfachen amorphen Selenschichten (87) bei negativer Beladung der Oberfläche unserer Schichtpakete wesentlich geringer als bei positiver Beladung ist. Die Ursache dafür sehen wir darin, daß bei negativer Oberflächenbeladung eine Löcherinjektion in die amorphe Schicht in wesentlich geringerem Maße als eine Elektroneninjektion in derselben Richtung bei positiver Aufladung erfolgt. Diese Richtungsabhängigkeit der Injektion wurde

von uns bereits vorne an Hand der Abb. 32 diskutiert.

Bereits im Jahre 1918 stellte Tisdale einen Einfluß von Argon und Stickstoff auf die lichtelektrische Empfindlichkeit von Selenkristallen fest (81). Er setzte seine Proben siebenzig Tage lang diesen Gasatmosphären aus. Die so mit Argon getränkten Kristalle zeichneten sich durch eine Verschiebung ihres Empfindlichkeitsmaximums nach längeren Wellen hin, die mit Stickstoff getränkten durch eine Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen hin aus.

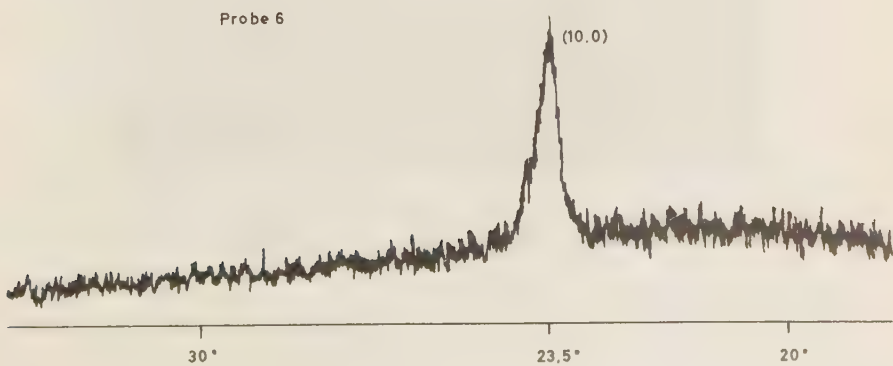
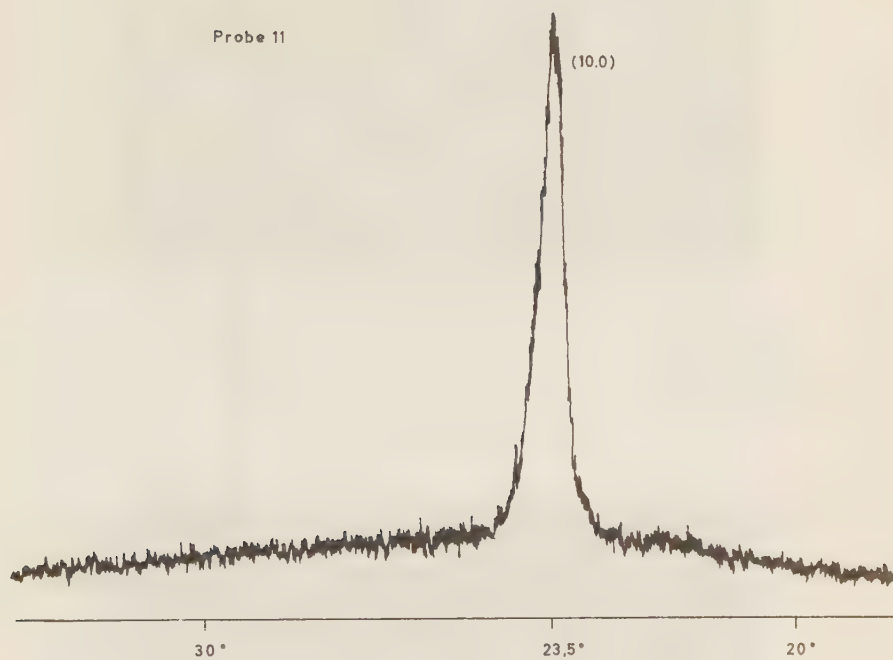
Bei unseren dünnen Schichtpaketen wurden bei Einwirkzeiten von einigen Stunden derartige Einflüsse der betreffenden Fremdgase innerhalb unserer Meßgenauigkeit nicht festgestellt. Das läßt vermuten, daß unter den gegebenen Voraussetzungen keine Diffusion von Fremdgasen in die Selschichtsysteme erfolgte.

IV. Abbildungsanhang



Abb. 4 Debye-Scherrer-Diagramm der Probe 8.

Abb. 5 Debye-Scherrer-Diagramm der Proben 6 und 11.



Probe 13

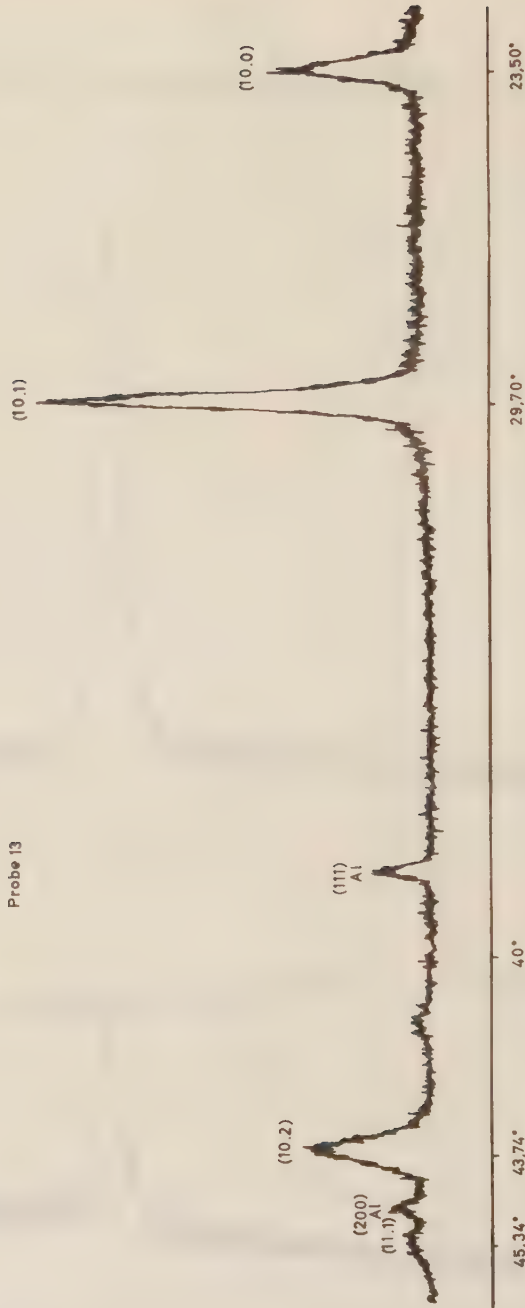


Abb. 6 Debye-Scherrer-Diagramm der Probe 13. Die mit Al gekennzeichneten Reflexe wurden durch die Aluminiumunterlage verursacht.

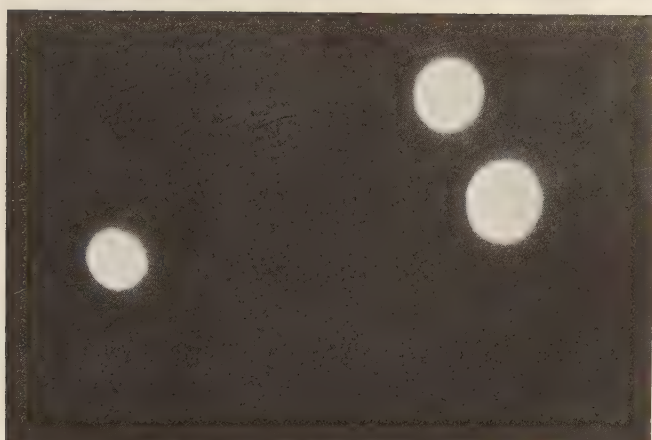


Abb. 10 Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme der Probe 1 bei $2 \cdot 10^4$ -facher Vergrößerung. Die weißen Flecke sind Löcher in der untersuchten Schicht.

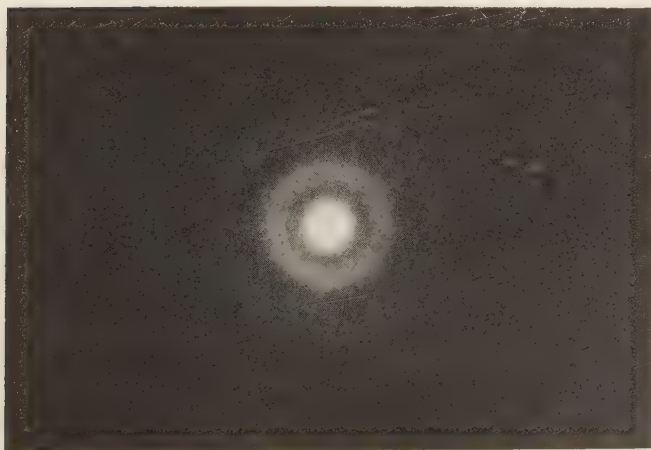


Abb. 11 Feinbereichsbeugungsbild aus dem in der Abb 10 gezeigten Gebiet der Probe 1.



Abb. 12 Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme der Probe 1 bei beginnender Kristallisation (unterer Bildabschnitt) während rascher Temperaturerhöhung.



Abb. 13 Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme der Probe 1 nach weiterem Vorwücken der Phasengrenze.

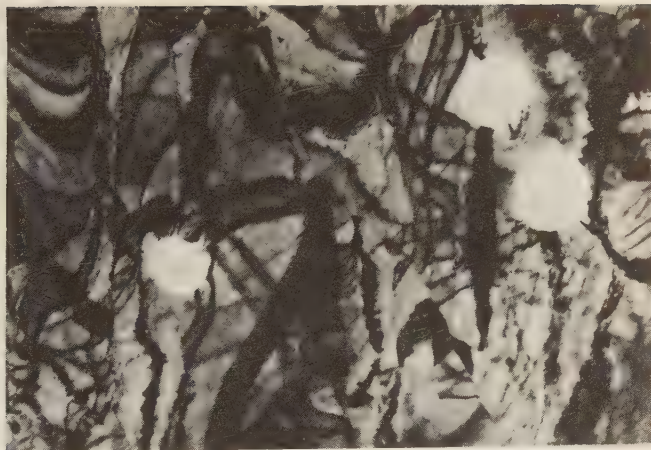


Abb. 14 Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme der Probe 1 nach vollständiger Kristallisation der Probe.

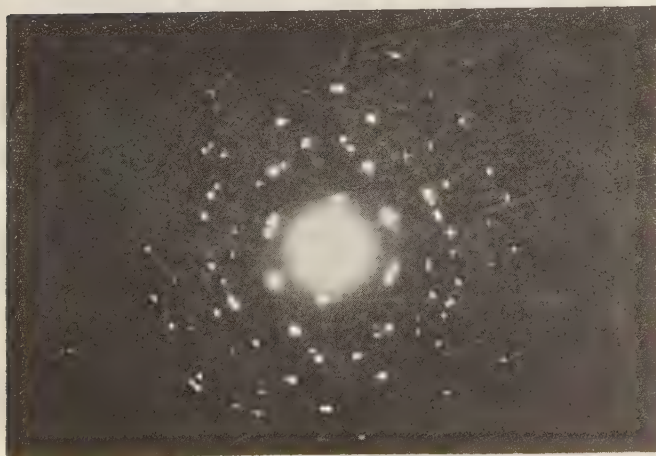


Abb. 15 Feinbereichsbeugungsbild eines polykristallinen Teilbereiches aus dem in der Abb. 14 gezeigten Gebiet der Probe 1.



Abb. 16 Feinbereichsbeugungsbild eines einkristallinen Teilbereiches aus dem in der Abb. 14 gezeigten Gebiet der Probe 1.

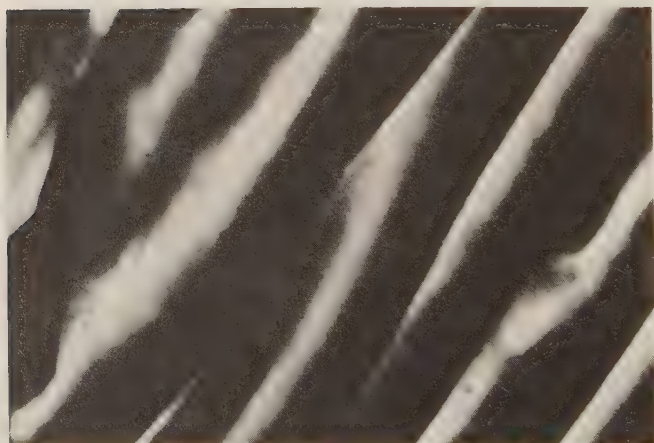


Abb. 17 Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme der bei -60°C aufgedampften und langsam auf 50°C getemperten Probe 4 bei $2 \cdot 10^4$ -facher Vergrößerung.

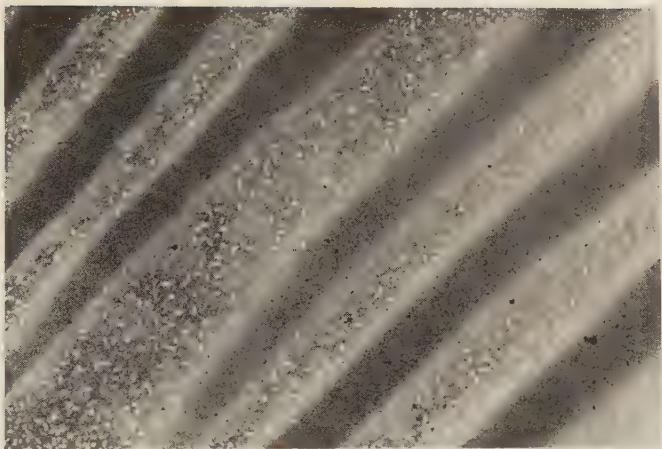


Abb. 18 Elektronenmikroskopische Dunkelfeldaufnahme des in der Abb. 17 gezeigten Zustandes der Probe 4.

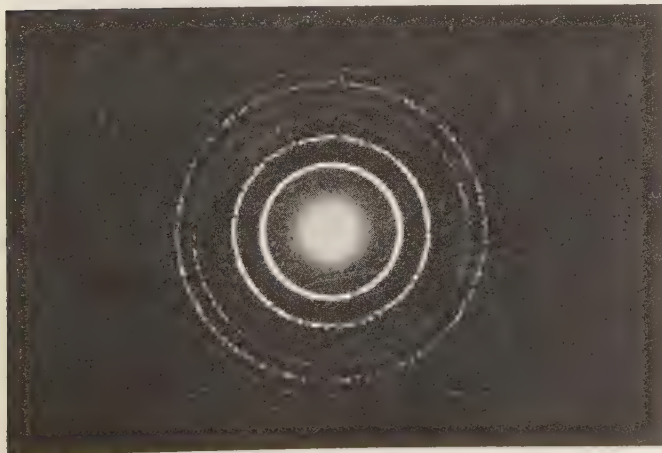


Abb. 19 Feinbereichsbeugungsbild aus dem in der Abb. 18 gezeigten Gebiet der Probe 4.



Abb. 20 Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme des in den Abb. 17 und 18 gezeigten Gebietes nach weiterer rascher Erhöhung der Temperatur auf 80°C .

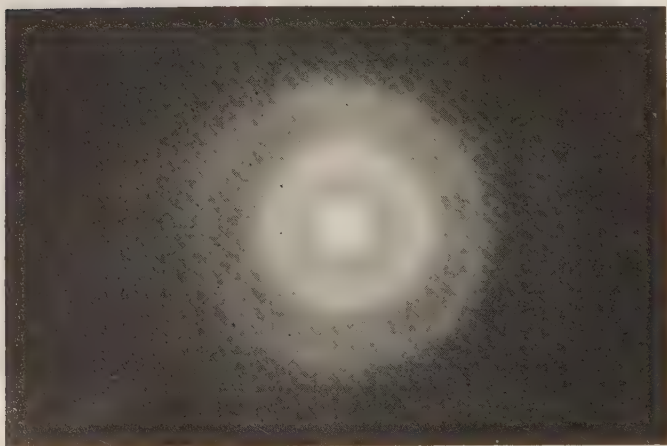


Abb. 21 Übersichtsbeugungsbild der bei -60°C aufgedampften Probe 3.



Abb. 24 Mikroskopische Durchlichtaufnahme der hexagonalen Teilschicht der Probe 11 mit linear polarisiertem Licht bei 560-facher Vergrößerung.



Abb. 25 Mikroskopische Durchlichtaufnahme des in der Abb. 24 gezeigten Gebietes der Probe 11 mit zirkular polarisiertem Licht.

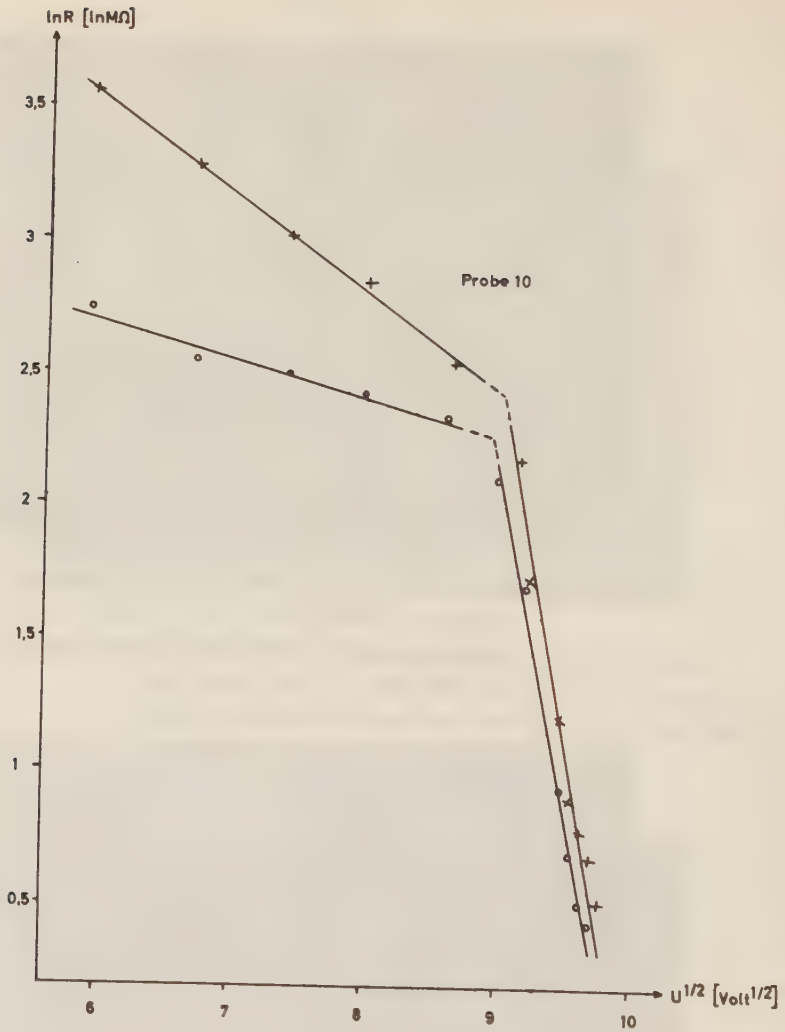


Abb. 32 Beziehung zwischen dem Probenwiderstand und der angelegten Meßspannung der Probe 10. Dabei stellen + und o die Meßpunkte bei positiver bzw. negativer Polung der amorphen Teilschicht dar.

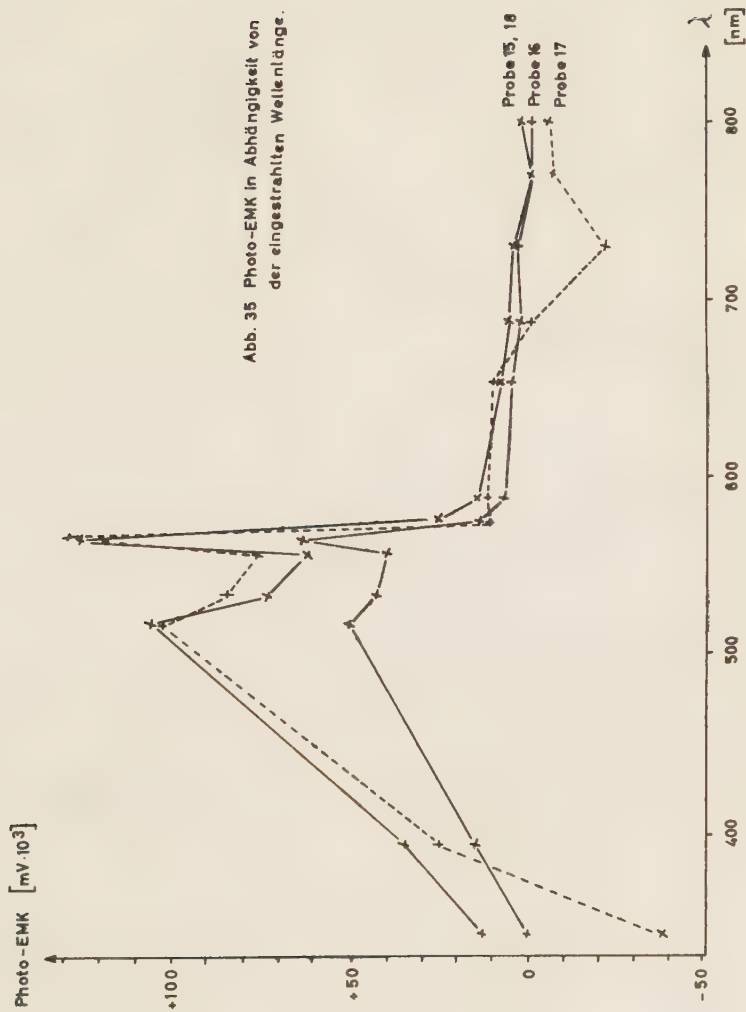


Photo-EMK
willkürliche Einheiten

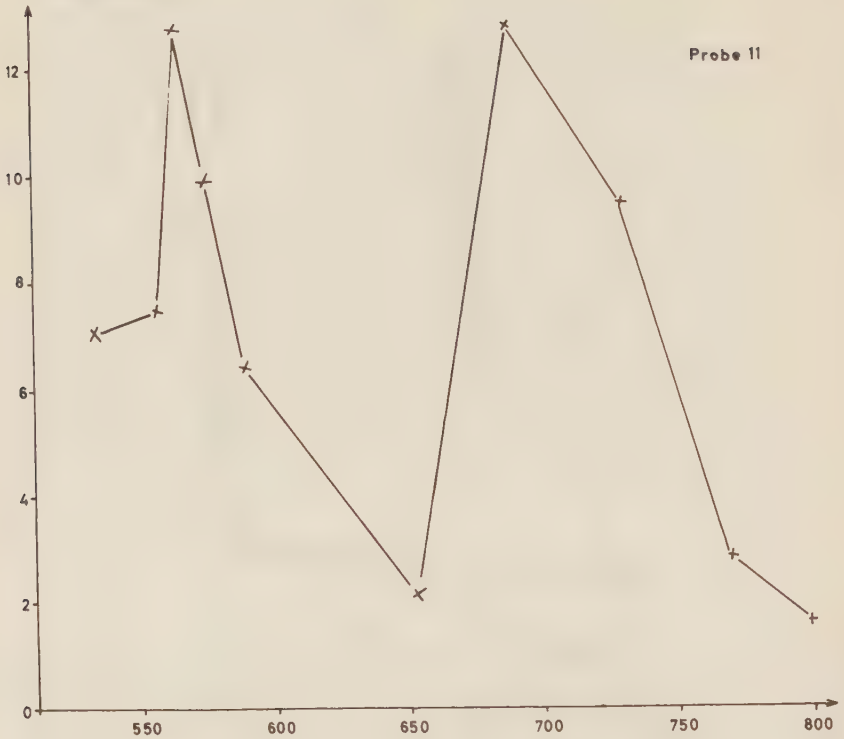


Abb. 33 Photo-EMK der Probe 11 in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes.

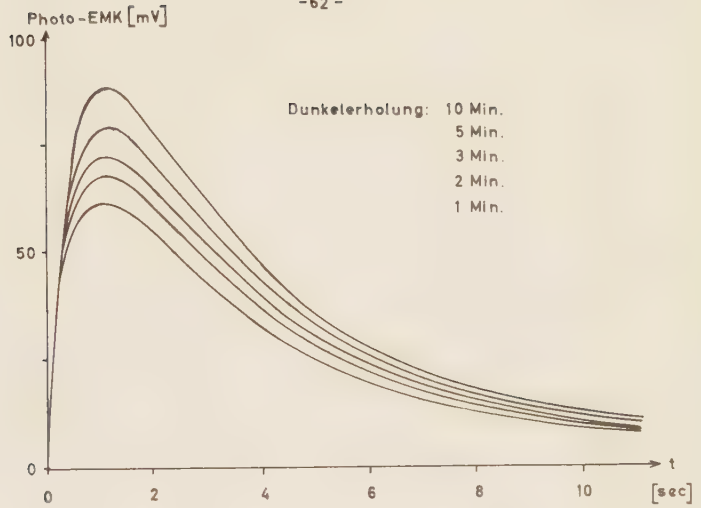


Abb. 36 Photo-EMK der Probe 15 in Abhängigkeit von der Belichtungszeit bei Belichtung mit weißem Licht nach verschieden langer Dunkelerholung.

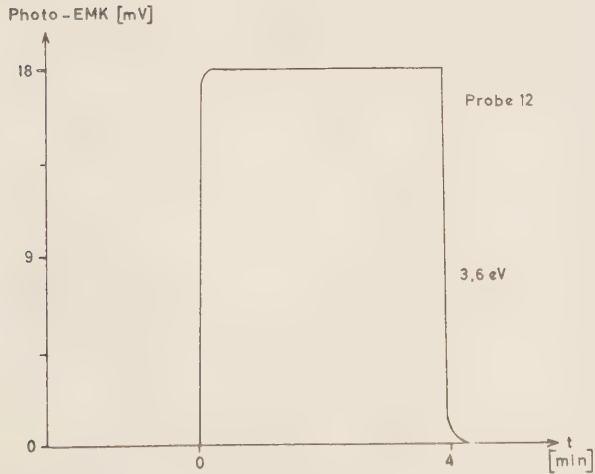


Abb. 37 Photo-EMK der Probe 12 bei einer Belichtungszeit von 4 Minuten mit Licht von 3,6 eV.

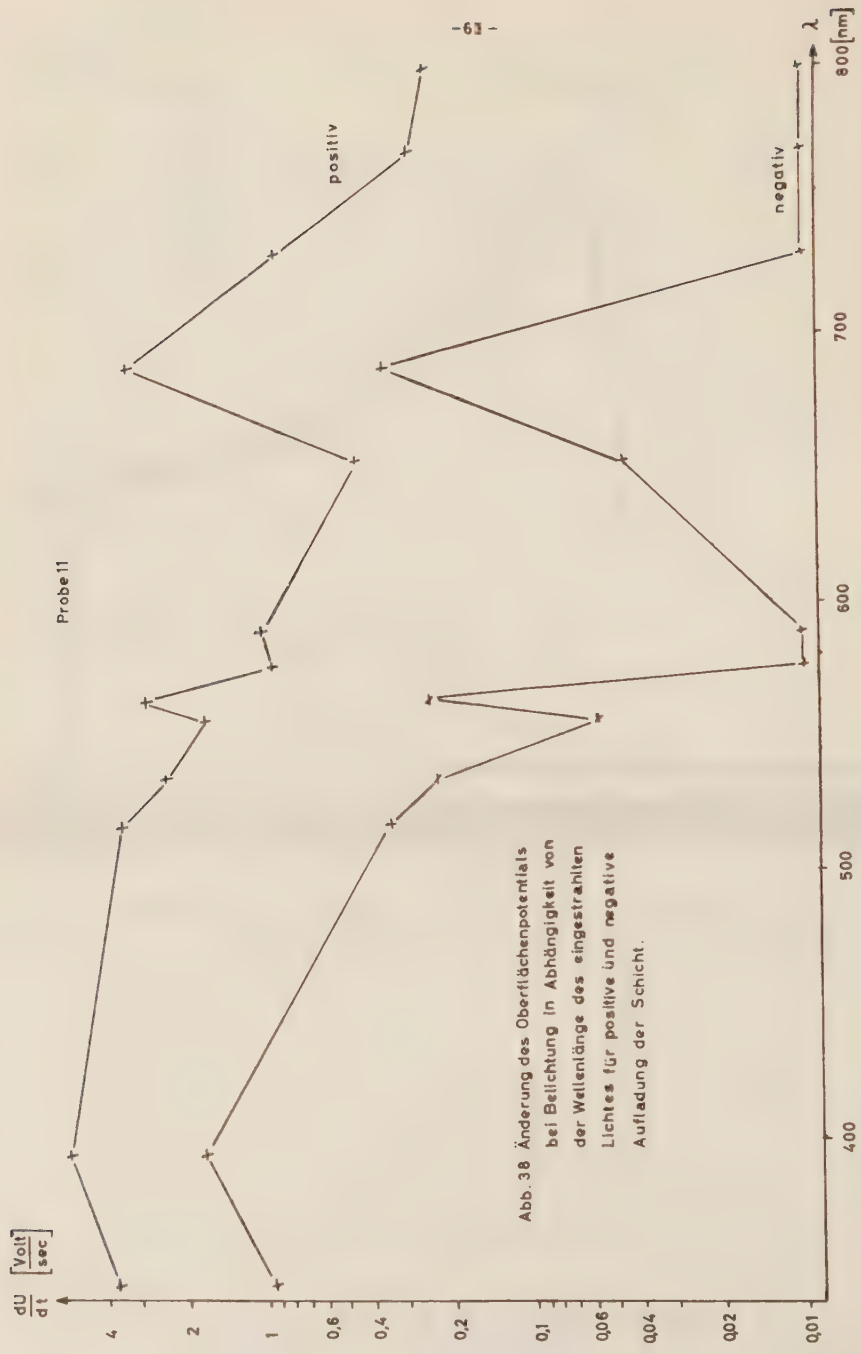


Abb. 38 Änderung des Oberflächenpotentials bei Belichtung in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlen Lichtes für positive und negative Aufladung der Schicht.

Abb. 43 Änderung des Oberflächenpotentials
bei Belichtung in Abhängigkeit von
der Wellenlänge des eingestrahlten
Lichtes für positive und negative
Aufladung der Schicht.
Probe 13

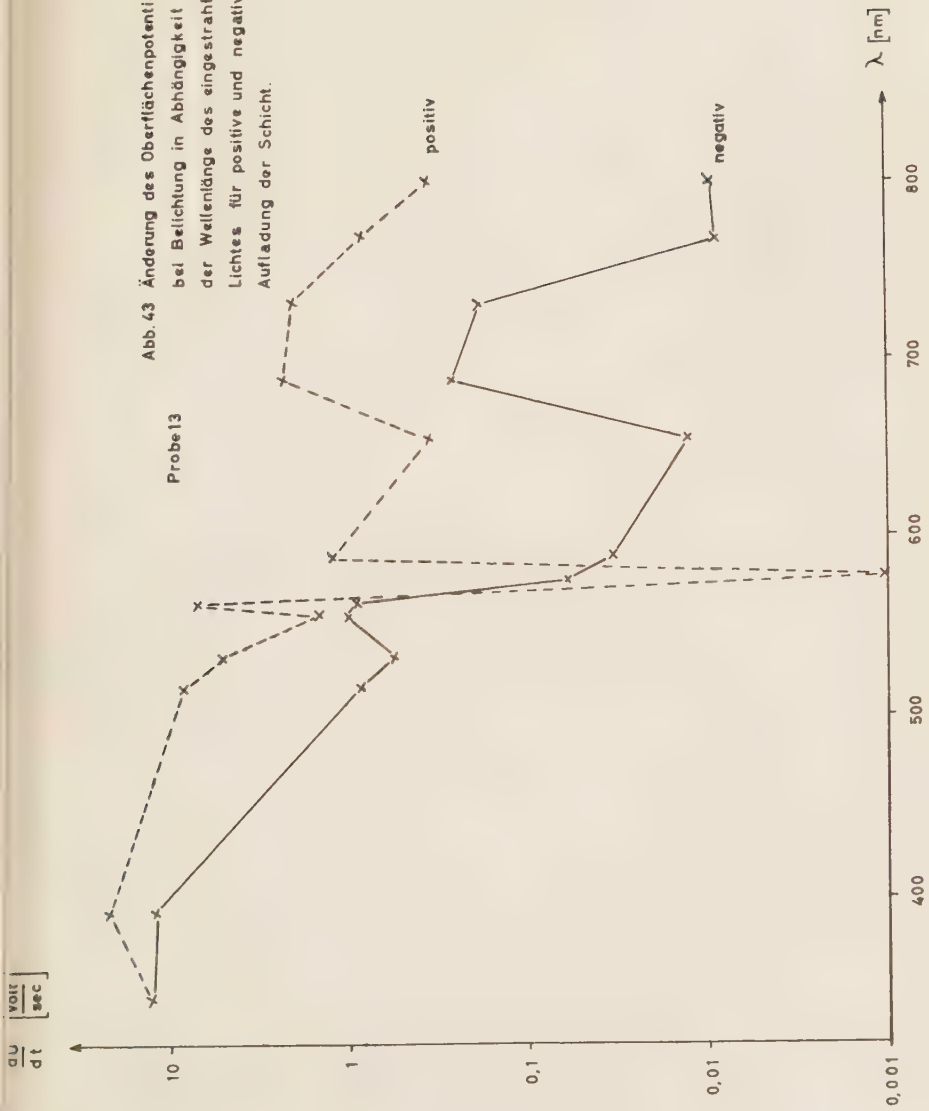
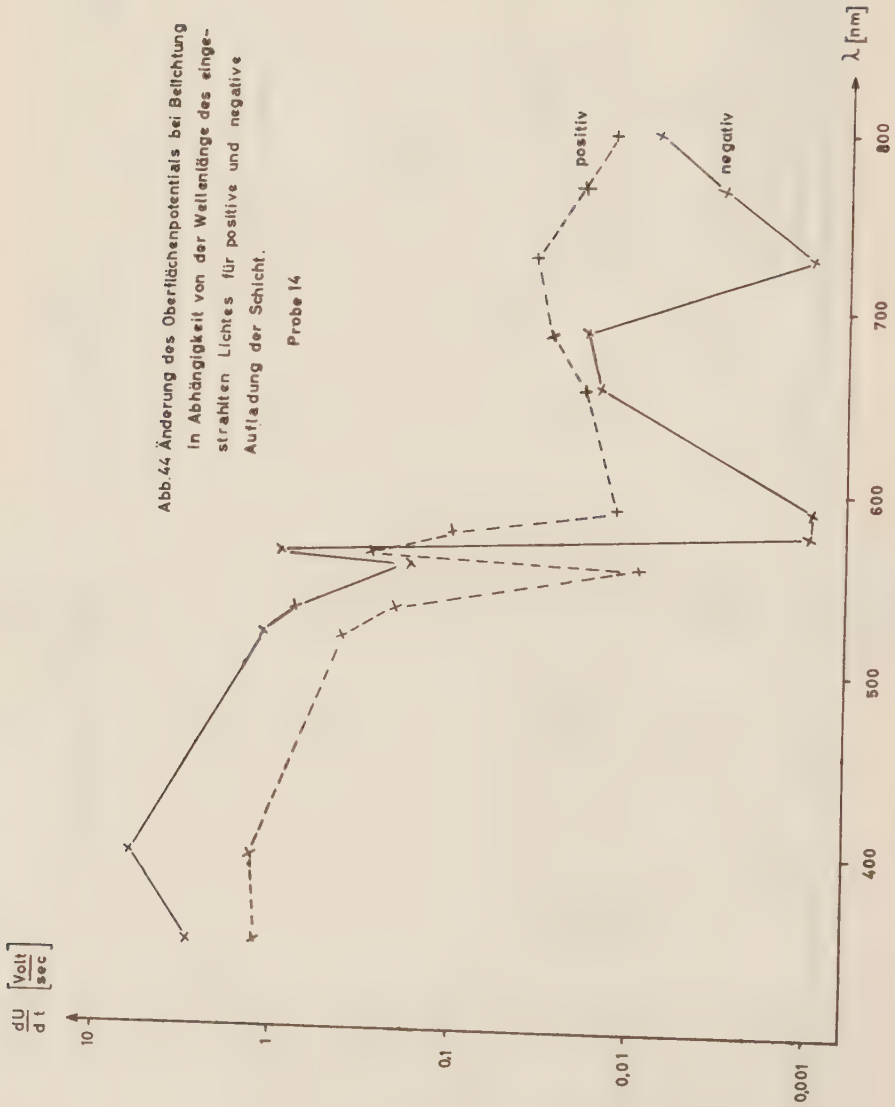
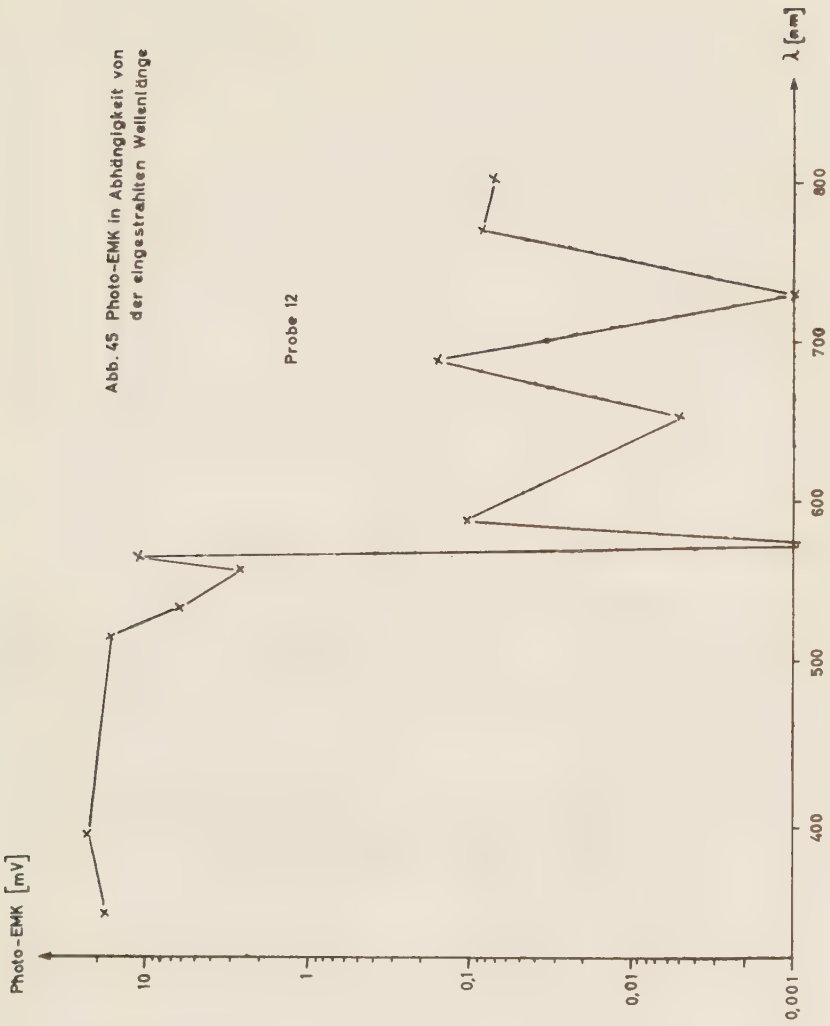


Abb.44 Änderung des Oberflächenpotentials bei Belichtung
in Abhängigkeit von der Wellenlänge des ein-
strahlten Lichtes für positive und negative
Aufladung der Schicht.

Probe 14





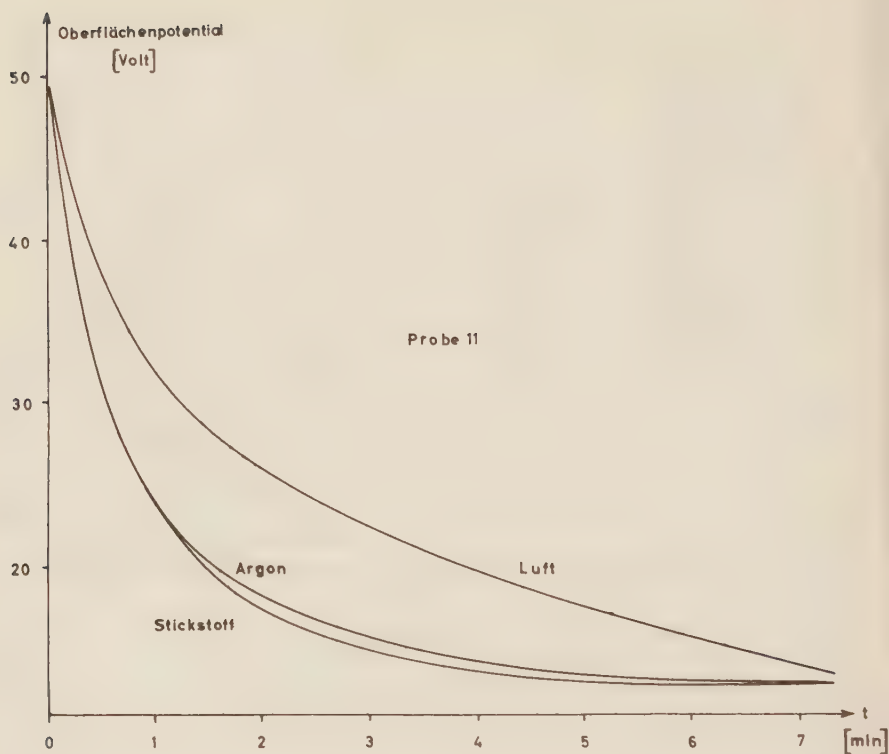
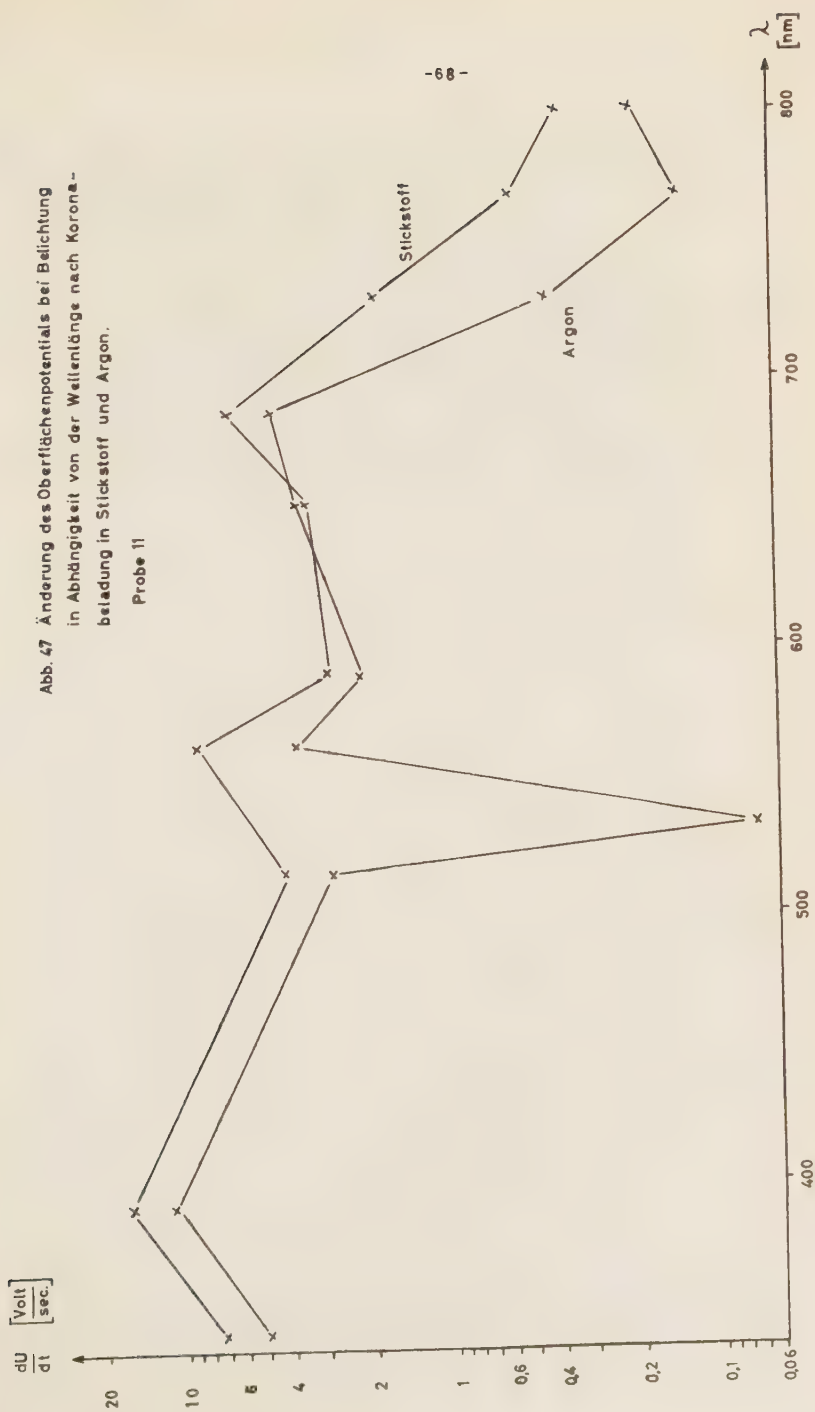


Abb. 46 Dunkelabfall des Oberflächenpotentials der Probe 11 in Abhängigkeit von der Zeit unter verschiedenen Gasatmosphären.



V. Zusammenfassung

Die Rotsensibilisierung amorpher Aufdampfschichten aus Selen durch Trägerinjektion aus hexagonalem Selen und solchem vom Se_6 -Ring-Typus wurde unter besonderer Berücksichtigung der Struktur der Schichten untersucht. Es wurden Empfindlichkeitsmaxima bei 688 nm bzw. 769 nm gefunden.

Die elektrische Aufladung elektrophotographischer Selenschichten führt in einer Koronaentladung in Stickstoff und Argon zu einer Steigerung der Gesamtempfindlichkeit im Vergleich zur Entladung in Luft.

VI. Literaturverzeichnis

- (1) I. H. Dessauer, Xerography and Related Processes, London, New York, Focal Press 1965.
- (2) R. M. Schaffert, Electrophotography, London, New York, Focal Press 1965.
- (3) J. L. Hartke, P. J. Regensburger, Phys. Rev., 139, A 970 (1965).
- (4) P. H. Keck, JOSA, 42, 221 (1952).
- (5) P. H. Keck, JOSA, 41, 288 (1951).
- (6) F. A. Schwertz, Soc. Phot. Instr. Eng., 6th Annual Technical Symposium 1961.
- (7) C. J. Claus, Phot. Sci. Eng., 7, 5 (1963).
- (8) H. Richter, F. Herre, Z. Naturforsch., 13a, 874 (1958).
- (9) H. Grimminger, H. Grüninger, H. Richter, Naturwiss., 42, 256 (1955).
- (10) H. Gobrecht, A. Tausend, M. Plümecke. Z. angew. Phys., 15, 496 (1963).
- (11) L. Moenke-Blankenburg, Jena Jb. I, 211, Jena, Fischer 1959.
- (12) H. Mayer, Physik dünner Schichten I, Stuttgart, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft 1950.
- (13) Gmelin Hdb. anorg. Chem., Selen, 10 A, Weinheim, Chemie 1953.
- (14) I. H. Dessauer, Internationales Kolloquium über wissenschaftliche Photographie, Zürich 1961.
- (15) H. Richter, W. Klucke, H. Specht, Z. Naturforsch., 7a, 511 (1952).
- (16) H. Krebs, F. Schultze-Gebhardt, Acta Syst. Camb., 8, 412 (1955).
- (17) E. Billig, Proc. Phys. Soc., 65, 216 (1952).
- (18) R. A. Hyman, Proc. Phys. Soc., 69, 743 (1956).
- (19) H. Gobrecht, A. Tausend, J. Zwiener, Physiker-tagung, Freudenstadt, 22. - 27. 3. 1965.

- (20) K. H. Henisch, Rectifying Semiconductor Contacts, 75, Berlin, Göttingen, Heidelberg, Springer 1958.
- (21) H. Krebs, Z. Metallk., 40, 29 (1949).
- (22) J. A. Prins, W. Dekeyser, Physica, 4, 900 (1937).
- (23) L. Moenke-Blankenburg, Jena Jb. II, 487, Jena, Fischer 1963.
- (24) F. Eckart, W. Henrion, phys. stat. sol., 3, 1247 (1963).
- (25) J. Stuke, Physikertagung, Freudenstadt, 22. - 27. 3. 1965.
- (26) H. P. Klug, L. E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures, New York, John Wiley & Sons Inc.; London, Chapman & Hall Limited 1954.
- (27) H. Richter, H. Knödler, Z. Naturforsch., 9a, 147 (1954).
- (28) K. Neumann, E. Lichtenberg, Z. phys. Chem., A 184, 89 (1939).
- (29) J. D. Howe, K. Lark-Horowitz, Bull. Amer. Phys. Soc., 11, 13 (1936).
- (30) A. von Hippel, J. Chem. Phys., 16, 372 (1948).
- (31) E. De Boer, J. Chem. Phys., 16, 1173 (1948).
- (32) W. Theis, Naturwiss., 44, 305 (1957).
- (33) L. Blankenburg, G. Dietzel, P. Görlich, H. Krohs, Jena Jb. II, 115, Jena, Fischer 1958.
- (34) J. R. Reitz, Phys. Rev., 105, 1233 (1957).
- (35) D. J. Olechna, R. S. Knox, Private Mitteilung und Am. Phys. Soc., Meeting at New York (1965).
- (36) E. I. Cheglov, FTT, 6, 1834 (1964).
- (37) E. I. Cheglov, Sov. Phys. - Sol. State, 6, 1451 (1964).
- (38) H. Gobrecht, A. Tausend, Z. Phys., 161, 205 (1961).
- (39) V. V. Sobolev, Sov. Phys. - Doklady, 8, 815 (1964).

- (40) J. Stuke, H. Keller, phys. stat. sol., 7, 189 (1964).
- (41) H. P. D. Lanyon, W. E. Spear, Proc. Phys. Soc., 76 B, 1157 (1961).
- (42) W. E. Spear, Proc. Phys. Soc., 70 B, 669 (1957).
- (43) W. E. Spear, Proc. Phys. Soc., 76 A, 827 (1960).
- (44) H. P. D. Lanyon, Phys. Rev., 130, 134 (1963).
- (45) R. E. MacDonald, W. D. Gill, D. Greene, Bull. Am. Phys. Soc., 10, AB 8 (1965).
- (46) H. Gobrecht, A. Tausend, K. Siemsen, Physiker-tagung, Freudenstadt, 22. - 27. 3. 1965.
- (47) O. Klein, E. Lange, Z. Elektrochem., 44, 558 (1938).
- (48) J. Dresner, J. Chem. Phys., 35, 1628 (1961).
- (49) R. Schulze, Z. Phys., 92, 212 (1934).
- (50) R. Hamer, JOSA, 2, 251 (1924).
- (51) F. Stöckmann, Fortschr. Min., 33, 1 (1954).
- (52) W. Ehrenberg, Elektric Conduction in Semiconductors and Metals, Oxford, At the Clarendon Press 1958.
- (53) E. Spenke, Elektronische Halbleiter, Berlin, Göttingen, New York, Springer 1965.
- (54) E. Gerlach, J. Phys. Chem. Solids, 26, 735 (1965).
- (55) J. Stuke, phys. stat. sol., 6, 441 (1964).
- (56) J. Bardeen, Phys. Rev., 71, 717 (1947).
- (57) M. Kuwagata, E. Otsuka, M. Tomura, J. Phys. Soc. Japan, 9, 300 (1954).
- (58) A. R. Regel, B. G. Tagiev, Sov. Phys. - Sol. State, 5, 2135 (1964).
- (59) A. R. Regel, B. G. Tagiev, Sov. Phys. - Sol. State, 7, 742 (1965).
- (60) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, II., 8. Teil, Optische Konstanten 1-24,

- Abb. 31, Berlin, Göttingen, Heidelberg, Springer 1962.
- (61) E. Hagen, H. Rubens, Ann. Phys., 11, 873 (1903).
 - (62) E. Hagen, H. Rubens, Ann. Phys., 8, 1 (1902).
 - (63) E. Hagen, H. Rubens, Ann. Phys., 1, 352 (1900).
 - (64) K. Försterling, V. Fréedericksz, Ann. Phys., 40, 201 (1913).
 - (65) F. Goos, Z. Phys., 106, 606 (1937).
 - (66) W. Elfers, Diss. Hamburg, (1941).
 - (67) G. B. Sabine, Phys. Rev., 55, 1064 (1939).
 - (68) S. H. Liebson, E. J. Nest, J. Chem. Phys., 23, 977 (1955).
 - (69) W. Ruppel, phys. stat. sol., 5, 667 (1964).
 - (70) W. Ruppel, phys. stat. sol., 5, 657 (1964).
 - (71) M. Polke, phys. stat. sol., 5, 279 (1964).
 - (72) H. Gobrecht, A. Tausend, W. Picht, Z. Naturforsch., 17a, 699 (1962).
 - (73) E. Spenke, Z. Phys., 126, 67 (1949).
 - (74) A. Haug, Theoretische Festkörperphysik I, 156, Wien, Franz Deuticke 1964.
 - (75) R. Holm, Electric Contacts Handbook, Berlin, Göttingen, Heidelberg, Springer 1958.
 - (76) G. Frohnmeyer, H. Richter, G. Schmelzer, Z. Metallk., 46, 689 (1955).
 - (77) B. Gudden, R. W. Pohl, Z. Phys., 48, 384 (1928).
 - (78) W. Ruppel, Internationales Kolloquium über wissenschaftliche Photographie, Zürich 1961.
 - (79) T. Ya. Sera, G. G. Chemeresynk, Sov. Phys. - Sol. State, 6, 104 (1964).
 - (80) S. H. Liebson, J. Chem. Phys., 23, 1732 (1955).
 - (81) W. E. Tisdale, Phys. Rev., 12, 325 (1918).
 - (82) H. C. Pollock, F. S. Cooper, Phys. Rev., 56, 170 (1939).

- (83) L. B. Loeb, Fundamental Processes of
Electrical Discharge in Gases, 509, New York,
John Wiley & Sons, Inc.; London, Chapman & Hall,
Limited 1947.
- (84) G. Francis, Ionisation Phenomena in Gases, 44,
London, Butterworths Scientific Publications
1960.
- (85) N. A. Kapzow, Elektrische Vorgänge in Gasen
und im Vakuum, 553, Berlin, Deutscher
Verlag der Wissenschaften 1955.
- (86) G. W. Trichel, Phys. Rev., 54, 1079 (1938).
- (87) P. J. Regensburger, J. Appl. Phys., 35, 1863
(1964).

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Haase möchte ich für die vielen wertvollen Anregungen und Hinweise zu dieser Arbeit meinen herzlichen Dank aussprechen.

Ferner bin ich Herrn Dr. Fr. Granzer, der mir die Durchführung der elektronenmikroskopischen Untersuchungen ermöglichte, zu besonderem Dank verpflichtet.

Meine akademischen Lehrer waren:

Adorno, Baer, Beck, Behrens, Czerny, Dänzer, Dessauer, Franz, Hartmann, Hirschberger, Lueg, Moufang, Mrowka, Müller, Müser, Royen, Sauer, Schaaf, Schopper, Staude, Wieland.

Lebenslauf

Am 14. 4. 1936 wurde ich, Reiner Karl-Heinz Brehler als erster Sohn des Masseurs Karl Brehler und seiner Ehefrau Clara, geb. Hüttermann, zu Bad Salzschlirf geboren.

Von 1942 bis 1947 besuchte ich die Volksschule in Bad Salzschlirf und anschließend die Rabanus-Maurus-Schule in Fulda, an der ich am 11. 2. 1957 mein Abitur ablegte. Im Sommersemester 1957 begann ich an der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt am Main das Studium der Physik, bestand am 19. 11. 1959 die Diplom-Vorprüfung und begann im Wintersemester 1960/61 am Institut für angewandte Physik meine Diplomarbeit über das Thema "Röntgen-photoeffekt an Aluminiumoxyd", die ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Haase im Sommersemester 1962 fertigstellen konnte. Am 4. 7. 1962 legte ich die Diplom-Hauptprüfung in Physik ab. Die vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1962/63 begonnen.

